

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年12月11日 (11.12.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/150034 A1

- (51) 国際特許分類:
G03G 9/083 (2006.01) G03G 9/087 (2006.01)
G03G 9/08 (2006.01) G03G 15/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/060814
- (22) 国際出願日: 2008年6月6日 (06.06.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2007-152221 2007年6月8日 (08.06.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): キヤノン株式会社 (CANON KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 道上正 (DOJO, Tadashi) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 馬籠道久 (MAGOME, Michihisa) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 柳瀬恵理子 (YANASE, Eriko) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 松井崇 (MATSUI, Takashi) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 佐野智久 (SANO, Tomohisa) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁
- 目30番2号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 榊原彰 (SAKAKIBARA, Akira) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 廣子就一 (HIROKO, Shuichi) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 岡部正夫, 外 (OKABE, Masao et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号富士ビル602号室 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: IMAGE FORMING METHOD, MAGNETIC TONER, AND PROCESS UNIT

(54) 発明の名称: 画像形成方法、磁性トナー及びプロセスユニット

(57) Abstract: An image forming method capable of realizing stable image density irrespective of the use environment even when the method is applied to a reduced-diameter development sleeve and not causing image defects such as photographic fog, tailing, and transfer hollow defect. In the method, a latent image support and a toner support supporting a magnetic toner on its surface and having magnetic field generating means therein are arranged at a constant interval. An AC electric field is applied between the latent image support and the toner support, and thereby an electrostatic latent image supported by the latent image support is developed with the magnetic toner. The outside diameter of the toner support ranges from 5.0 to 12.0 mm, and the average circularity of the magnetic toner is 0.950 or more. The compression ratio determined by the following formula (1) is 30 or less. compression ratio = {1 - (apparent density/tap density)} × 100 (1) The total energy measured by a powder fluidity measuring device for measuring the powder fluidity of this toner satisfies a specific value.

(57) 要約: 小径化された現像スリーブに適用した場合でも使用環境によらず安定した画像濃度が得られ、カブリや尾引き、転写中抜けといった画像欠陥を起こさない画像形成方法を提供する。該画像形成方法においては、潜像担持体と、磁性トナーを表面に担持し内部に磁界発生手段を有するトナー担持体とを一定の間隔で配置し、該潜像担持体と該トナー担持体との間に交番電界を印加して磁性トナーで該潜像担持体に担持される静電潜像の現像を行う。該トナー担持体の外径が5.0mm以上12.0mm未満であり、該磁性トナーの平均円形度が0.950以上であり、下記式(1)から得られる圧縮率が30以下である。圧縮率 = {1 - (見掛け密度/タップ密度)} × 100 (1) 該トナーの粉体流動性測定装置において測定された Total Energy が特定の値を満足する。

WO 2008/150034 A1

明 細 書

画像形成方法、磁性トナー及びプロセスユニット

5 技術分野

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法又はトナージェット方式記録法を利用した記録方法に用いられる画像形成方法に関する。

背景技術

10 近年電子写真法、静電記録法等の画像形成装置はより小型、軽量、高速なものが求められている。小型化を達成するためには、画像形成工程における潜像担持体、トナー担持体等の径を小さくすることが必須条件となってくる。潜像担持体たる感光ドラムやトナー担持体たる現像スリーブの径が小さくなるにつれて曲率が大きくなるため、現像部においては現像領域が極めて狭くなる。特
15 に磁性一成分トナーを使用する乾式現像法の一つであるジャンピング現像法においては、現像領域が狭くなることでいくつかの弊害が起こる（特開平6-110324号公報）。

現像領域が狭くなることによる弊害の一つとして、トナーの供給不足による濃度の低下が挙げられる。このような濃度低下を維持するために現像スリーブ
20 に内包されるマグネットの磁力を下げる等、諸々の現像条件を変化させると、十分に帯電されていないトナーも飛翔するようになりカブリやトナー飛散が増大する。また現像スリーブ周期での濃淡ムラ（いわゆるスリーブゴースト）等も発生しやすくなる。

また現像領域が狭くなることでジャンピング現像法において見られるいくつかの現象に関してもより促進されるようになる。例えば潜像端部に磁性トナー
25 が集中して現像するエッジ効果が生じ、接触転写方法の場合等で感光体上に形

成されたトナー像を転写材へ圧接した場合に起こる転写中抜けが起こりやすくなる。また、現像時に磁性トナーが鎖状（「穂」と呼ばれている）となって現像されるため、磁性トナーが画像部から穂の状態のままはみ出す尾引きといった現象も起こりやすくなる。

- 5 更には現像スリーブの小径化に伴い回転数が増大することで、磁性トナーに大きなストレスがかかりやすくなる。このためトナー粒子へ後から外添した処理剤がトナーに埋没や脱離をしたり、トナー粒子が欠けたりする等のいわゆるトナー劣化という問題も発生しやすくなる。このような劣化が進むと、繰り返して使用された場合に、帯電量が低下したり、発生した微粉が現像スリーブや
- 10 規制部材に固着することで帯電不良に伴う画像欠陥が起こりやすくなる。

- このような問題点に対して、磁性トナーの流動性を制御することで改善する試みがなされている。例えば凝集度を調整したもの（特開2003-43738号公報）、トナーの圧縮率を制御したもの（特開2000-181128号公報、特開2001-356516号公報）などがあるが、小径化した現像スリーブと組み合わせた場合における画像品質の向上、及び耐久性の改善には未だ
- 15 課題を残している。

発明の開示

- 本発明は、上述のごとき問題点を解決することのできる画像形成方法、磁性
- 20 トナー及びプロセスユニットを提供することにある。

即ち、本発明の目的は、小径化された現像スリーブに適用した場合でも使用環境によらず安定した画像濃度が得られ、カブリや尾引き、転写中抜けといった画像欠陥を起こさない画像形成方法、磁性トナー及びプロセスユニットを提供することにある。

- 25 また、本発明の目的は、小型化されたプロセスユニットを提供することにある。

本発明者らは、5.0 mm以上12.0 mm未満の径を有するトナー担持体に適用されるトナーにおいて、該磁性トナーの圧縮率及び粉体流動性測定装置において測定されたTotal Energyを最適化することで、安定した画像濃度と高画質化を達成するとともに、小型化を可能とする磁性トナー及び
5 プロセスユニットを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち本発明は、以下のとおりである。

潜像担持体と、磁性トナーを表面に担持し内部に磁界発生手段を有するトナー担持体とが一定の間隔を設けて配置されており、該潜像担持体と該トナー担持体との間に交番電界を印加して磁性トナーで該潜像担持体に担持される静電
10 潜像の現像を行う画像形成方法であって、

該トナー担持体の外径が5.0 mm以上12.0 mm未満であり、

該磁性トナーは、少なくとも結着樹脂及び磁性粉体を含有する磁性トナー粒子と無機微粉体とを含んでおり、

該磁性トナーは、平均円形度が0.950以上であり、下記式(1)から得られる圧縮率が30以下であり、
15

$$\text{圧縮率} = \{1 - (\text{見掛け密度} / \text{タップ密度})\} \times 100 \quad (1)$$

該トナーの粉体流動性測定装置において測定されたTotal Energyが下記式(2)及び(3)を満足することを特徴とする画像形成方法。

$$600 \leq TE_{10} \leq 1500 \quad (2)$$

$$20 \quad TE_{10} / TE_{100} \leq 1.60 \quad (3)$$

(TE₁₀: 攪拌速度が10 mm/secの時のTotal Energy (mJ)、
TE₁₀₀: 攪拌速度が100 mm/secの時のTotal Energy (mJ))

本発明により、小型化が可能であり、使用環境によらず安定した画像濃度が
25 得られ、更にはカブリ、尾引き、転写中抜けのない高画質な画像が得られる画像形成方法、磁性トナー及びプロセスユニットが得られた。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の磁性トナーを適用できるプロセスユニットの説明図である。

図2A及び2Bは、total energy測定に用いられる粉体流動性分析装置のプロペラ型ブレードの概略図である。

5

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。

プロセスユニットの小型化等に伴いトナー担持体（例えば、現像スリーブ）を小径化した場合、規制部材との接触回数が増加することでトナー担持体上のトナー担持量及び帯電量の安定化には有利である一方、狭い現像領域内での磁性トナーの飛翔状態が画像品位を大きく左右する。磁性トナーの感光ドラムへの飛翔状態は、トナー担持体上のトナーの「穂」形成、及び現像領域におけるトナーの「穂」の崩壊し易さに大きく影響される。

10

本発明者らが鋭意検討した結果、このトナー担持体上のトナーの「穂」形成と現像領域内でのトナー飛翔状態とが、磁性トナーの圧縮率及び粉体流動性測定装置において測定されるTotal Energyと密接に関連しているとの知見を得、本発明に至った。

15

まず本発明において、磁性トナーの圧縮率は下記式（1）で定義される。

$$\text{圧縮率} = \{1 - (\text{見掛け密度} / \text{タップ密度})\} \times 100 \quad (1)$$

この圧縮率はトナーの見掛け密度及びタップ密度から計算される値であり、見掛け密度とタップ密度の変化率を表す。トナー担持体近傍において磁性トナーの攪拌状態やトナー担持体への押圧状態は、環境変化、経時使用に伴うトナー残量等に対応して変動する。特にトナー担持体が小径化されると、その表面積が小さくなることで磁性トナーとの接触機会が少ないため、このような変動に対して「穂」形成が不安定となりやすい。磁性トナーの圧縮率は、このような変動に対してのトナー「穂」形成の安定性をはかる指標となるものである。

20

25

本発明において、磁性トナーの圧縮率を30以下とする必要がある。圧縮率が30より大きくなると、小径化した場合においてはトナー担持体近傍での押圧されている状態の変化が大きくなり、トナー担持体上でのトナーの「穂」形成が不安定化しやすくなる。具体的にはトナー担持体上の穂長が長くなったり、
5 穂の密度が高くなりすぎたりすると、現像領域においてトナーの「穂」が崩壊しづらくなり、転写中抜けや尾引きといった画像欠陥が起こりやすくなる。

さらに本発明において、磁性トナーの粉体流動性測定装置において測定されたTotal Energyが下記式(2)及び(3)を満足することを特徴とする。尚、Total Energyとは、粉体中に攪拌羽根を押し込んで
10 いくのに要する力と、粉体中で攪拌羽根を回転させるのに要する力の合計のことである。

$$600 \leq TE_{10} \leq 1500 \quad (2)$$

$$TE_{10} / TE_{100} \leq 1.60 \quad (3)$$

(TE_{10} ; 攪拌速度が10mm/secの時のTotal Energy、 TE_{100} ; 攪拌速度が100mm/secの時のTotal Energy)
15

本測定では、従来の凝集度などの測定とは異なり、攪拌速度を変化させたときのTotal Energyを測定することが可能となる。そして、本発明者らが検討した結果、この“Total Energyの値及び変化率”と“トナー担持体と潜像担持体間でのトナー飛翔状態”とが、相関があることが見出
20 された。

攪拌速度を変化させることによって、粉体の流速変化に対してトナー間凝集力がどのように変化しているかを推察することができる。Total Energyが低く且つ流速の変動に対する変化率が小さいということは、トナー間凝集力が低いレベルで安定化していることに対応する。特に小径化した現像ス
25 リーブでの狭い現像領域において、現像スリーブと感光ドラム間でトナーの「穂」を崩した状態で安定して飛翔させるためにはこのトナー間凝集力をでき

るだけ低減させる必要がある。そして、このトナー間凝集力を見積もるには、粉体流動性測定装置での測定が有効である。

本発明において TE_{10} は600mJ以上1500mJ以下である。1500mJ超となるとトナー間凝集力が高くなりすぎるために、トナーの「穂」の崩壊が進まないうえ、現像領域自体が狭くなることに伴い濃度低下傾向や画像品質が低下しやすいためである。また600mJ以上とすることで、トナーに適度なストレスを与えることが可能となり、小径化したトナー担持体に適用した場合でも素早くかつシャープに帯電するようになる。

また TE_{10}/TE_{100} は1.60以下である。この値が1.60超となると、上述したようなトナー担持体上のトナーの「穂」の状態が変化したときに、飛翔状態がさらに変化しやすくなる。このため環境変化、経時変化に伴い、転写中抜けやカブリ、尾引きといった画像品質の低下を招きやすいものである。

これら、トナーの圧縮率や、粉体流動性測定装置でのTotal Energyを制御する方法の例としては、下記の(A)乃至(D)の方法が挙げられる。これらの方法は、単独で行ってもよいが、複数を組み合わせることによって達成しても良い。

(A) 磁性トナーの粒度分布を適正化し、微粉及び粗粉量を適正化してパッキング性を制御する方法。

(B) 磁性トナーの形状(平均円形度)及び表面平滑性を高め、トナー粒子間の接触面積を減少させる方法。

(C) 磁性トナー表面に表面エネルギー/疎水性/粒径などを適正化した有機及びまたは無機微粒子層を複数種付着させる方法。

(D) 磁性トナーの磁気特性を適正化し、磁気凝集性を低減させる方法。

本発明では、トナーの平均円形度が0.950以上であり、好ましくは0.960以上である。これは一つには磁性トナーにおいて、平均円形度が高いことで現像スリーブ上でのトナーの「穂」が短くなりやすく、更にはトナー間凝

集力が低減することで現像領域内での「穂」の崩壊が進みやすいためと考えられる。そして、平均円形度がこの範囲内であれば、高画像濃度で高画質な画像が得られる。

また、本発明のトナーは、重量平均粒径（D₄）が4.0 μm以上9.0 μm以下であることが好ましい。トナーの重量平均粒径（D₄）が9.0 μmを超えるような場合、微小ドット画像の再現性が低下する。一方、トナーの重量平均粒径（D₄）が4.0 μmより小さい場合には、トナーの比表面積が増大し、トナー間凝集力が高くなりすぎるために、濃度薄や画像欠陥等の問題が発生しやすくなる。本発明のトナーにおいて帯電安定性や流動性の改善等の効果がより顕著に現れるのは、重量平均粒径が4.0 μm以上9.0 μm以下の場合であり、さらに、より一層の高画質化という点では5.0 μm以上8.0 μm以下が好ましい。

本発明において、更に磁性トナーの磁気特性を制御することで効果を得られやすくなる。磁場79.6 kA/mで着磁したときの残留磁化を3.0 Am²/kg以下とすることで、トナーの磁気凝集性を低下することが可能となり、現像領域内でのトナー飛翔状態がより「穂」を崩壊させた状態になりやすく、好ましいものである。

次に図1を参照しながら、本発明の構成について説明する。

図1において、100は潜像担持体たる感光ドラム、102はトナー担持体たる現像スリーブ、104は磁界発生手段たるマグネットローラ、140は磁性トナーを収容するトナー容器を兼ねる現像容器、103はトナー規制部材としての現像ブレードである。

感光ドラム100は図1中の矢印方向に回転し、その表面には不図示の帯電手段と潜像形成露光手段で静電潜像が形成される。

現像スリーブ102の内部には、マグネットローラ104が配置される。マグネットローラ104には複数の磁極が配置され、この磁力により現像容器1

40の中、の磁性トナーが現像スリーブ102の表面上に担持される。現像スリーブ102は図1中の矢印方向に回転し、その表面に当接する現像ブレード103によって磁性トナーが規制され、均一な担持量のトナー層となる。

感光ドラム100の母線と現像スリーブ102の軸線とは略平行に配置され、
5 且つ感光ドラム100と現像スリーブ102は所定の間隔をもって接近対向している。マグネットローラ104の磁極の1つは感光ドラム100と現像スリーブ102の最近接位置にほぼ合致するように設置される。感光ドラム100と現像スリーブ102の各面移動速度（周速）は略同一であるか、現像スリーブ102の周速が若干早い。感光ドラム100と現像スリーブ102間には交
10 番電界が印加される。即ち、交番バイアス電圧印加手段と直流バイアス電圧印加手段によって、直流電圧と交流電圧が重畳印加される。

本発明において、現像スリーブ（トナー担持体）の径は5.0mm以上12.0mm未満である。12.0mm以上となると、十分なコンパクト化が図れず、プロセスユニットの小型化が達成できない。また5.0mm未満では、現像ス
15 リーブ自体の剛性が低くなり、撓みなどによるピッチムラなどの画像欠陥が起りやすくなるとともに、磁性トナーと現像スリーブの接触機会が極端に低下し、適正な帯電量を得ることが難しくなる。尚、本発明においては、現像スリーブの径は6.0mm以上10.0mm以下であることがより好ましい。

また、トナー担持体に内包される磁界発生手段の潜像担持体方向への磁束密度がトナー担持体表面において600G以上800G以下であることが好まし
20 い。磁束密度が上記の範囲内にある場合には、適度な磁氣的拘束力が得られ、潜像担持体とトナー担持体との間におけるトナーの行き来が良好となり、特に良好な画像形成が可能となる。

次に本発明に用いられるトナー担持体の構成について説明する。本発明に用
25 いられるトナー担持体は、少なくとも基体及びその表面に形成された樹脂被覆層を有することが好ましい。

基体としては、円筒状部材、円柱状部材、ベルト状部材等を用いることができる。感光ドラムに非接触の現像方法においては、金属のような剛体の円筒管もしくは中実棒が基体として好ましく用いられる。このような基体はアルミニウム、ステンレス鋼、真鍮等の非磁性の金属または合金を円筒状あるいは円柱状に成型し、研磨、研削等を施して調製することができる。これらの基体は画像の均一性を良くするために、高精度に成型あるいは加工される。例えば長手方向の真直度は $30\ \mu\text{m}$ 以下とするのが好ましく、 $20\ \mu\text{m}$ 以下とするのがより好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以下とするのがさらに好ましい。トナー担持体と潜像担持体との間隙の振れ、例えば、垂直面に対し均一なスペーサーを介して突き当て、トナー担持体を回転させた場合の垂直面との間隙の振れは、 $30\ \mu\text{m}$ 以下とするのが好ましく、 $20\ \mu\text{m}$ 以下とするのがより好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以下とするのがさらに好ましい。材料コストや加工のしやすさからアルミニウムが好ましく用いられる。

基体の表面に対しては、トナーの搬送性を高める為にブラスト処理を行っても良い。具体的には、球形ガラスビーズ等のブラスト材（これに限定されるものではない。）を用い、ブラストノズルから上記ガラスビーズを基体表面に所定の圧力で所定時間吹き付けてブラスト処理を行い、基体表面に多数の窪みを形成させる。

次に、樹脂被覆層について詳細に説明する。

本発明のトナー担持体の樹脂被覆層に含まれる結着樹脂成分として、一般に公知の樹脂が使用可能である。例えば、ポリエステル樹脂、フッ素樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ビニル系樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、繊維素系樹脂等の熱可塑性樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、シリコーン樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂等の熱あるいは光

硬化性樹脂等を使用することができる。なかでもシリコン樹脂のような離型性のあるもの、或いはフェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、尿素樹脂、フッ素樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂のような機械的・物理的な負荷に対する耐性に優れたものが好ましい。上記トナー担持体の樹脂被覆層が結着樹脂成分としてこれらの樹脂を含むと、トナー担持体としてトナーに好適な摩擦帯電電荷を付与することができる。その結果、画像濃度低下、画像濃度ムラ等の問題を好ましく抑制することが可能となる。

さらに、樹脂被覆層を、複数の樹脂を結着樹脂成分として含み、そのうちの一つをフェノール樹脂とすると、トナー担持体を更に高耐久化できる。このため、連続複写においてもトナー担持体上のトナーに均一な帯電を付与し、耐久中の画像濃度低下や均一で濃度ムラやカブリのない高品位の画像を得ることのできる現像方法を提供することが可能になる。

また、本発明においては、樹脂被覆層を導電性を有するものとするのが好ましい。粒径の小さいトナーや球形化度の高いトナーを用いて画像形成を行った場合には、初期トナーの不均一な帯電やチャージアップが生じやすいが、トナー担持体に導電性樹脂被覆層を設けることによって、良好に制御できる。更に、異なる環境下においても安定したトナーへの摩擦帯電付与が可能となり、また、画出し枚数を重ねることでトナーのトリボが立ち上がった状態になっても、トナーのチャージアップが起こることがなく、終始安定した高品位の画像を得ることが可能となる。

樹脂被覆層の体積抵抗値としては、 $10^{-1}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $10^4\Omega \cdot \text{cm}$ 以下とすることが好ましく、 $10^{-1}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $10^3\Omega \cdot \text{cm}$ 以下とすることがより好ましい。樹脂被覆層の体積抵抗値を $10^4\Omega \cdot \text{cm}$ 以下とするとトナーへの帯電付与を安定して行うことができる。

樹脂被覆層の体積抵抗値を調整するために使用することのできる導電性物質

として、例えば、アルミニウム、銅、ニッケル、銀等の金属粉体、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化スズ等の金属酸化物粉体、カーボンファイバー、カーボンブラック、黒鉛化カーボンブラック、グラファイト等の炭素物等が挙げられる。これらのうち、カーボンブラック、とりわけ導電性のアモルファスカーボンは、特に電気伝導性に優れ、その添加量をコントロールするだけで、ある程度任意の導電度を得ることができるため好適に用いられる。また、高分子材料に充填して導電性を調整した上で添加することもできる。

また本発明に使用できる黒鉛化カーボンブラックは、一次粒子径が10nm以上100nm以下のものを用いることが好ましく、更には10nm以上70nm以下のものを用いることが好ましい。一次粒子径を10nm以上とすると黒鉛化カーボンブラック同士の凝集性が低くなり、結着樹脂成分等と共に分散させて得られる塗工液の粘度が高くなるのを抑制することができる。これにより、黒鉛化カーボンブラックの塗工液中での分散性が向上し均一になり易い。一次粒子径を100nm以下とすると、樹脂被覆層中で黒鉛化カーボンブラックが高い密度で存在し、導電性が優れ樹脂被覆層表面の導電性が均一となり、そのため現像バイアスが印加された際にも電荷のリークが生じにくい。

本発明において好適なこれらの導電性物質の添加量は、樹脂被覆層に含まれる結着樹脂成分100質量部に対して1質量部乃至100質量部の範囲とすることが好ましい。

また、樹脂被覆層中に表面粗さを均一にし、且つ適切な表面粗さを維持するために、凹凸形成の為の固体粒子（凹凸付与粒子と表すことがある）を添加することにより更に好ましい結果を得ることができる。

本発明に使用することのできる凹凸付与粒子は、球状のものが好ましい。球状の凹凸付与粒子を用いると、不定形の凹凸付与粒子に比べ、より少ない添加量で所望の表面粗さが得られるとともに、表面形状の均一な凹凸面が得られる。さらに、樹脂被覆層表面が摩耗した場合においても樹脂被覆層の表面粗さの変

化が少なく、トナー担持体上のトナーの層厚の変化が起きにくいことからトナーの帯電を均一化し、スジ・ムラを発生させにくくすることができる。

本発明で使用する球状の凹凸付与粒子の体積平均粒径は、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下とすることが好ましく、 $2\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下とすることがより好ましい。球状の凹凸付与粒子の体積平均粒径を $0.3\ \mu\text{m}$ 以上とすると、樹脂被覆層表面に均一な表面粗さを付与することができ、樹脂被覆層の摩耗によるトナーのチャージアップ、トナーによるトナー担持体の汚染及び融着を防止することができる。また、スリーブゴーストによる画像の悪化や画像濃度の低下もなく好ましい。一方、球状の凹凸付与粒子の体積平均粒径を $30\ \mu\text{m}$ 以下とすると、樹脂被覆層の表面の粗さが適切な範囲となり、トナーの搬送量、トナー担持体上のトナーコートが均一となり、トナーの帯電が均一に行われる。また粗い粒子の突出もなく画像スジやバイアスリークによる白ポチ・黒ポチの発生を防止することができる。更に、樹脂被覆層の機械的強度の低下もなく好ましい。

本発明においては、体積平均粒径が $0.3\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下であれば、従来公知の球状の凹凸付与粒子をいずれも好適に使用することができる。本発明において好適に使用することのできる凹凸付与粒子としては、例えば、球状の樹脂粒子、球状の金属酸化物粒子、球状の炭素化物粒子等が挙げられる。これらの中でも、球状の樹脂粒子が、樹脂被覆層中に添加した場合により少ない添加量で好適な表面粗さが得られ、且つ均一な表面形状が得られやすいので好ましい。本発明で使用することのできる球状の樹脂粒子は、例えば、懸濁重合法、分散重合法等によって容易に得られる。勿論、粉碎法によって得られた樹脂粒子を、熱的な或いは物理的な球形化処理を行って球状化して用いてもよい。

また、樹脂被覆層中への分散性、形成される樹脂被覆層の表面の均一性、樹脂被覆層の耐汚染性、トナーへの帯電付与性、樹脂被覆層の耐摩耗性等を向上させるために、本発明で使用する球状の凹凸付与粒子として、その表面に無機

微粉体を付着させたり、固着させたり、あるいは内部に分散させたものを使用してもよい。

使用することのできる無機微粉体として、 SiO_2 、 SrTiO_3 、 CeO_2 、 CrO 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 MgO の如き酸化物、 Si_3N_4 の如き窒化物、 SiC の如き炭化物、 CaSO_4 、 BaSO_4 、 CaCO_3 の如き硫酸塩や炭酸塩等の無機微粉末を挙げることができる。これらの無機微粉末は、カップリング剤によって処理したものを好ましい。即ち、特に、樹脂被覆層に含まれる結着樹脂成分との密着性を向上させる目的で、あるいは凹凸付与粒子に疎水性を与える等の目的で、カップリング剤により処理した無機微粉体を好ましく用いることができる。

また、本発明のトナー担持体を構成する樹脂被覆層には、導電性を有する球状の凹凸付与粒子と併用して固体潤滑剤を分散させると、より本発明の効果が促進されるため好ましい。この固体潤滑剤としては、例えば、結晶性グラファイト、二硫化モリブデン、窒化ホウ素、雲母、フッ化グラファイト、銀-セレン化ニオブ、塩化カルシウム-グラファイト、滑石及びステアリン酸亜鉛の如き脂肪酸金属塩からなる物質等が挙げられる。中でも結晶性グラファイトは、導電性を有する球状の凹凸付与粒子と併用した場合に導電性樹脂被覆層の導電性が損なわれないので特に好ましく用いられる。

この固体潤滑剤は、体積平均粒径が好ましくは $0.2\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以上 $15\ \mu\text{m}$ 以下のものを使用するのがよい。固体潤滑剤の体積平均粒径を $0.2\ \mu\text{m}$ 以上とすると、十分な潤滑性を得ることができる。体積平均粒径を $20\ \mu\text{m}$ 以下とすると、表面粗さに対する影響が小さく、且つ耐久により削られにくく表面粗さが変化しにくく、樹脂被覆層表面が安定となり、トナー担持体上へのトナーのコーティング、及びトナーの帯電が安定化されるという点で好ましい。

本発明においては、トナー担持体の帯電性を調整するために、上記樹脂被覆

層中に荷電制御剤を含有させてもよい。

荷電制御剤としては、例えば、ニグロシン及び脂肪酸金属塩などによる変性物、トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、燐タングステン酸、燐モリブデン酸、燐タングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物等）、高級脂肪酸の金属塩；ブチルスズオキシサイド、ジオクチルスズオキシサイド、ジシクロヘキシルスズオキシサイド等のジオルガノスズオキシサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレート等のジオルガノスズボレート類；グアニジン類、イミダゾール化合物等が挙げられる。

次に本発明におけるトナーの製造方法を説明する。

本発明のトナーは、公知のいずれの方法によっても製造することが可能である。この中で、分散重合法、会合凝集法、懸濁重合法など湿式媒体中でトナーを製造する重合法は、トナー形状及び表面性を制御しやすく、本発明のトナー物性を得やすいため好ましい。この中で懸濁重合法は特に好ましい。

製造法の一例として懸濁重合法によるトナーの製造について説明する。懸濁重合法では重合性単量体中に、磁性粉体（磁性酸化鉄）、着色剤、離型剤、可塑剤、結着剤、荷電制御剤、架橋剤等のトナーとして必要な成分及びその他の添加剤、例えば重合反応で生成する重合体の粘度を低下させるために入れる有機溶媒、分散剤等を適宜加えて、ホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、超音波分散機等の分散機に依って均一に溶解または分散させる。こうして得られた単量体系（単量体組成物）を、分散安定剤を含有する水系媒体中に懸濁する。この時、高速攪拌機もしくは超音波分散機のような高速分散機を使用して一気に所望のトナー粒子のサイズとするほうが、得られるトナー粒子の粒径が

シャープになる。重合開始剤添加の時期としては、重合性単量体に他の添加剤を添加する時に同時に加えても良いし、水系媒体中に懸濁する直前に混合しても良い。また、造粒直後、重合反応を開始する前に重合性単量体あるいは溶媒に溶解した重合開始剤を加えることもできる。

- 5 造粒後は通常の攪拌機を用いて、粒子状態が維持され且つ粒子の浮遊・沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。

懸濁重合法においては、分散安定剤として公知の界面活性剤や有機・無機分散剤が使用できる。中でも無機分散剤が有害な超微粉を生じ難く、その立体障害性により分散安定性を得ているので反応温度を変化させても安定性が崩れ難く、洗浄も容易でトナーに悪影響を与え難いので、好ましく使用できる。こうした無機分散剤の例としては、
10 磷酸カルシウム、磷酸マグネシウム、磷酸アルミニウム、磷酸亜鉛の如き磷酸多価金属塩；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムの如き炭酸塩；メタ硅酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウムの如き無機塩；水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、シリカ、
15 ベントナイト、アルミナの如き無機酸化物が挙げられる。

これら無機分散剤を用いる場合には、そのまま使用しても良いが、より細かい粒子を得るため、水系媒体中にて該無機分散剤粒子を生成させることができる。例えば磷酸カルシウムの場合、高速攪拌下、磷酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液とを混合して、水不溶性の磷酸カルシウムを生成させること
20 ができ、より均一で細かな分散が可能となる。この時、同時に水溶性の塩化ナトリウム塩が副生するが、水系媒体中に水溶性塩が存在すると、重合性単量体の水への溶解が抑制されて、乳化重合に依る超微粒トナーが発生し難くなるので、より好都合である。但し、この塩化ナトリウム塩は重合反応終期に残存重合性単量体を除去する時には障害となることから、水系媒体を交換するか、イオン交換樹脂で脱塩したほうが良い。無機分散剤は、重合終了後酸あるいはアルカリで溶解して、ほぼ完全に
25 取り除くことができる。

これらの無機分散剤は、重合性単量体100質量部に対して、0.2質量部以上20質量部以下を単独でまたは2種類以上組み合わせて使用することが好ましい。

また微粒化されたトナーを目的とする場合には、0.001質量部以上0.1質量部以下の界面活性剤を併用しても良い。界面活性剤としては、例えばドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウムが挙げられる。

前記重合工程においては、重合温度は40℃以上、一般には50℃以上90℃以下の温度に設定して重合を行うことが好ましい。この温度範囲で重合を行うと、内部に封じられるべき離型剤が、相分離により析出して内包化がより完全となる。残存する重合性単量体を消費するために、重合反応終期ならば、反応温度を90℃以上150℃以下にまで上げることは可能である。

本発明においては、磁性トナーの形状及び表面平滑性を制御するために、得られたトナー粒子を含む重合体分散液に水蒸気を導入することで調整することが好ましい。例えば重合後半或いは重合終了後、該容器内の水系媒体に温度100℃以上の飽和水蒸気を導入する等が挙げられる。

本発明に使用される重合性単量体系を構成する重合性単量体としては以下のものが挙げられる。

重合性単量体としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-エチルスチレンの如きスチレン系単量体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-ブ

ロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-
-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタ
クリル酸ステアシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエ
チル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きメタクリル酸エステル類；ア
5 クリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドが挙げられる。

これらの重合性単量体は単独または混合して使用し得る。上述の重合性単量
体の中でも、スチレンまたはスチレン誘導体を単独で、あるいは他の重合性単
量体と混合して使用することがトナーの現像特性及び耐久性の点から好ましい。

本発明のトナーを重合法で製造する際には、重合反応時に半減期0.5乃至
10 30時間である重合開始剤を、重合性単量体の0.5乃至20質量%の添加量
で用いて重合反応を行うと、分子量1万以上10万以下の間に極大を有する重
合体を得、トナーに望ましい強度と適当な溶融特性を与えることができる。重
合開始剤の例としては、2, 2'-アゾビス- (2, 4-ジメチルバレロニト
リル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス (シクロ
15 ヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-
ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ系または
ジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオ
キシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、クメンヒドロパーオキシ
ド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシ
20 ドの如き過酸化物系重合開始剤が挙げられる。

本発明では、架橋剤を添加しても良く、好ましい添加量としては、重合性単
量体の0.001乃至15質量%である。

ここで、架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する
化合物が用いられ、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等のよう
25 な芳香族ジビニル化合物；例えば、エチレングリコールジアクリレート、エチ
レングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート

等のような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホン等のジビニル化合物；及び3個以上のビニル基を有する化合物；が単独もしくは混合物として用いられる。

- 5 本発明のトナーで使用される磁性体としては、従来公知の磁性材料が用いられる。磁性トナーに含まれる磁性材料としては、マグネタイト、マグヘマイト、フェライト等の酸化鉄、及び他の金属酸化物を含む酸化鉄；Fe、Co、Niのような金属あるいはこれらの金属とAl、Co、Cu、Pb、Mg、Ni、Sn、Zn、Sb、Be、Bi、Cd、Ca、Mn、Se、Ti、W、Vのよ
10 うな金属との合金；及びこれらの混合物等が挙げられる。

具体的には、四三酸化鉄 (Fe_3O_4)、三二酸化鉄 ($\gamma-Fe_2O_3$)、酸化鉄亜鉛 ($ZnFe_2O_4$)、酸化鉄イットリウム ($Y_3Fe_5O_{12}$)、酸化鉄カドミニウム ($CdFe_2O_4$)、酸化鉄ガドリニウム ($Gd_3Fe_5O_{12}$)、酸化鉄銅 ($CuFe_2O_4$)、酸化鉄鉛 ($PbFe_{12}O_{19}$)、酸化鉄ニッケル ($NiFe_2O_4$)、酸化鉄ネオジム ($NdFe_2O_3$)、酸化鉄バリウム ($BaFe_{12}O_{19}$)、酸化鉄マグネシウム ($MgFe_2O_4$)、酸化鉄マンガン ($MnFe_2O_4$)、酸化鉄ランタン ($LaFeO_3$)、鉄粉
15 (Fe)、コバルト粉 (Co)、ニッケル粉 (Ni) 等が挙げられる。本発明では磁性材料として、少なくとも磁性酸化鉄を含有し、必要に応じて一種又は二種以上の他の金属を任意に選択して使用することが可能である。

- 20 このような磁性酸化鉄は、窒素吸着法によるBET比表面積が好ましくは $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、特に $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $28\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、更にモース硬度が5以上7以下のものが好ましい。

また、磁性酸化鉄の形状としては、8面体、6面体、球状、針状、鱗片状などがあるが、8面体、6面体、球状、不定形の如き異方性の少ないものが画像
25 濃度を高める上で好ましい。こういった形状は、SEMなどによって確認することができる。

磁性酸化鉄の粒度としては、 $0.03\ \mu\text{m}$ 以上の粒径を有する粒子を対象とした粒度の測定において、個数平均粒径が 0.10 乃至 $0.30\ \mu\text{m}$ であり、かつ 0.03 乃至 $0.10\ \mu\text{m}$ の粒子が 40 個数%以下であることが好ましい。

個数平均粒径が $0.10\ \mu\text{m}$ 未満の磁性酸化鉄を用いた磁性トナーから画像を得ると、画像の色味が赤味にシフトし、画像の黒色度が不足したり、ハーフトーン画像ではより赤味が強く感じられる傾向が強くなったりするなど、一般的に好ましいものではない。また、磁性酸化鉄の表面積が増大するために分散性が低下し、製造時に要するエネルギーが増大し、効率的ではない。また、磁性酸化鉄の着色剤としての効果が弱くなり、画像の濃度が不足することもあり、
10 好ましいものではない。

一方、磁性酸化鉄の個数平均粒径が $0.30\ \mu\text{m}$ を超えると、一粒子あたりの質量が大きくなるため、製造時にバインダーとの比重差の影響でトナー表面に露出する確率が高まったり、製造装置の摩耗などが著しくなる可能性が高まったり、分散物の沈降安定性などが低下するため好ましくない。

またトナー中において、該磁性酸化鉄の $0.10\ \mu\text{m}$ 以下の粒子が 40 個数%を超えると、磁性酸化鉄微粒子の表面積が増大して分散性が低下し、トナー中にて凝集塊を生じやすくなりトナーの帯電性を損なったり、着色力が低下したりする可能性が高まるため 40 個数%以下であることが好ましい。さらに 30 個数%以下とすると、その傾向はより小さくなるため好ましい。

また、本発明においては、磁性酸化鉄微粒子中の $0.30\ \mu\text{m}$ 以上の粒子が 10 個数%以下であることが好ましい。 10 個数%を超えると、着色力が低下し、画像濃度が低下する傾向になることに加え、同じ使用量であっても個数的に少ないためにトナー粒子表面の近傍まで存在させること及び各トナー粒子に均一個数を含むことが確率的に難しくなり、好ましくない。より好ましくは 5 個数%以下とするのが良い。

これらの磁性酸化鉄の $79.58\ \text{kA/m}$ ($1\ \text{k}$ エルステッド) 印加での磁

気特性は、抗磁力が 1.5 k A/m 以上 12 k A/m 以下、飽和磁化が $30 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 以上 $120 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 以下 (好ましくは $40 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 以上 $80 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 以下)、残留磁化が $1 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 以上 $10 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 以下のものが好ましい。なお磁性体の磁気特性は、 25°C 、外部磁場 79.6 k A/m の条件下において振動型磁力計、例えば VSM P-1-10 (東英工業社製) を用いて測定することができる。

本発明においては、磁性トナーの 79.58 k A/m (1 k エルステッド) の磁場で着磁後の残留磁化が $3.0 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 以下となるように磁性体の磁気特性及び添加量を調整することが好ましい。

本発明に係るトナーを重合法に適用する場合には、磁性体として使用される磁性酸化鉄微粒子は、疎水化処理されたものであることが好ましい。この疎水化処理を調整することで、磁性酸化鉄のトナー中での存在状態を厳密にコントロールできる。

磁性酸化鉄表面をカップリング剤等で処理する方法としては、乾式処理と湿式処理の二つがある。本発明ではどちらの方法で行っても良いが、水系媒体中での湿式処理方法は、気相中での乾式処理に比べ、酸化鉄粒子同士の合一が生じにくい。また疎水化処理による磁性酸化鉄間の帯電反発作用が働き、磁性酸化鉄はほぼ一次粒子の状態でカップリング剤による表面処理されるようになるため好ましい。

本発明において磁性酸化鉄の表面処理に使用できるカップリング剤としては、例えば、シランカップリング剤、チタンカップリング剤が挙げられる。より好ましく用いられるのはシランカップリング剤であり、一般式 (A)



[式中、R はアルコキシ基を示し、m は 1 以上 3 以下の整数を示し、Y はアルキル基、ビニル基、メタクリル基、フェニル基、アミノ基、エポキシ基、メルカプト基又はこれらの誘導体を示し、n は 1 以上 3 以下の整数を示す。]

で示されるものである。例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、 n -ヘキサデシルトリメトキシシラン、 n -オクタデシルトリメトキシシランを挙げることができる。

特に、式 (B)



[式中、 p は 2 ~ 20 の整数を示し、 q は 1 ~ 3 の整数を示す]

で示されるアルキルトリアルコキシシランカップリング剤を使用して磁性酸化鉄表面を疎水化処理するのが好ましい。

上記式における p が 2 より小さいと、疎水化処理は容易となるが、疎水性を十分に付与することが困難となることがある。また p が 20 より大きいと、疎水性は十分になるが、磁性酸化鉄同士の合一が多くなり、トナー中へ磁性酸化鉄を十分に分散させることが困難となることがある。また、 q が 3 より大きいと、シランカップリング剤の反応性が低下して疎水化が十分に行われにくくなることもある。

よって、式中の p が 2 ~ 20 の整数 (より好ましくは、3 ~ 15 の整数) を示し、 q が 1 ~ 3 の整数 (より好ましくは、1 又は 2 の整数) を示すアルキルトリアルコキシシランカップリング剤を使用するのが好ましい。その処理量は処理前の磁性酸化鉄微粒子 100 質量部に対して、0.05 乃至 20 質量部、好ましくは 0.1 乃至 10 質量部とするのが良い。

本発明において、磁性酸化鉄の疎水性を制御する方法として、上記のカップリング剤の p が異なる 2 種類以上のシランカップリング剤で処理する方法が挙げられる。このカップリング剤の種類及び処理量の割合を適宜調整することで、

疎水化処理の程度に分布を有する磁性酸化鉄を得ることが可能となる。

磁性酸化鉄の表面処理として水系媒体中でカップリング剤により処理するには、水系媒体中で適量の磁性酸化鉄及びカップリング剤を攪拌する方法が挙げられる。

- 5 水系媒体とは、水を主要成分としている媒体である。具体的には、水系媒体として水そのもの、水に少量の界面活性剤を添加したもの、水にpH調整剤を添加したもの、水に有機溶剤を添加したものが挙げられる。界面活性剤としては、ポリビニルアルコールの如きノンイオン系界面活性剤が好ましい。界面活性剤は、水に対して0.1乃至5質量%添加するのが良い。pH調整剤として
- 10 は、塩酸の如き無機酸が挙げられる。

攪拌は、例えば攪拌羽根を有する混合機（具体的には、アトライター、TKホモミキサーの如き高剪断力混合装置）で、酸化鉄微粒子が水系媒体中で、一次粒子になるように充分に行うのが良い。

- 15 こうして得られる磁性酸化鉄は表面が均一に疎水化処理されているため、重合性単量体組成物中における分散性が非常に良好であり、磁性酸化鉄の含有率が揃ったトナー粒子を得ることができるようになる。

本発明に係るトナーに用いられる磁性酸化鉄は、例えば下記方法で製造される。

- 20 硫酸第一鉄水溶液などの第一鉄塩水溶液に、鉄成分に対して当量又は当量以上の水酸化ナトリウムの如きアルカリを加え、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製する。調製した水溶液のpHをpH7以上（好ましくはpH8乃至10）に維持しながら空気を吹き込み、水溶液を70℃以上に加温しながら水酸化第一鉄の酸化反応を行い、磁性酸化鉄粒子の芯となる種晶をまず生成する。

- 25 次に、種晶を含むスラリー状の液に、前に加えたアルカリの添加量を基準として約1当量の硫酸第一鉄を含む水溶液を加える。液のpHを6乃至10に維持しつつ空気を吹き込みながら水酸化第一鉄の反応を進め、種晶を芯にして磁性

酸化鉄粒子を成長させる。酸化反応が進むにつれて液のpHは酸性側に移行していくが、液のpHは6未満にしない方が好ましい。酸化反応の終期に液のpHを調整し、磁性酸化鉄が一次粒子になるよう十分に攪拌する。カップリング剤を添加して十分に混合攪拌し、攪拌後に濾過し、乾燥し、軽く解砕することで疎水化処理磁性酸化鉄が得られる。あるいは、酸化反応終了後、洗浄、濾過して得られた酸化鉄を、乾燥せずに別の水系媒体中に再分散させた後、再分散液のpHを調整し、十分攪拌しながらシランカップリング剤を添加し、カップリング処理を行っても良い。

いずれにせよ、水溶液中で生成した未処理の磁性酸化鉄を、乾燥工程を経る前の含水スラリーの状態です疎水化することが好ましい。これは、未処理の磁性酸化鉄をそのまま乾燥してしまうと粒子同士の凝集による合一が避けられず、こういった凝集状態の粉末にたとえ湿式疎水化処理を行っても均一な疎水化処理が難しいためである。

磁性酸化鉄微の製造の際に第一鉄塩水溶液に用いる第一鉄塩としては、一般的に硫酸法チタン製造に副生する硫酸鉄、鋼板の表面洗浄に伴って副生する硫酸鉄の利用が可能であり、硫酸第一鉄以外には更に塩化鉄等が可能である。

水溶液法による磁性酸化鉄の製造方法では一般に反応時の粘度の上昇を防ぐこと、及び、硫酸鉄の溶解度から鉄濃度0.5乃至2mol/リットルの硫酸第一鉄水溶液が用いられる。硫酸鉄の濃度は一般に薄いほど製品の粒度が細くなる傾向を有する。また、反応に際しては、空気量が多い程、そして反応温度が低いほど微粒化しやすい。

本発明においては、このようにして製造された疎水性磁性酸化鉄を使用することが好ましい。

本発明に係るトナーに用いる磁性酸化鉄は、結着樹脂100質量部に対して、10乃至200質量部用いることが好ましく、より好ましくは20乃至180質量部、更に好ましくは40乃至160質量部である。上記の範囲内であれば、

十分なトナーとしての着色力が得られ、また良好な現像性や定着性が得られる。

本発明においては、磁性トナーを5 m o l / l 塩酸に分散させた際の3分、15分時点での磁性体総含有量に対する磁性体の抽出量 S_3 、 S_{15} （質量%）が下記式を満足することが好ましい。

5 $0.5 \leq S_3 \leq 10$ (4)

$$40 \leq S_{15} \leq 80 \quad (5)$$

本発明においては磁性トナーを塩酸で抽出する時間を変更することで、トナーの最表面から内部への磁性体の存在状態を推定することが出来る。このとき5 m o l / l 塩酸3分で抽出されるのはトナーの最表面部分に存在する磁性体
10 であり、15分で抽出される磁性体量は表面近傍からトナー中心に向けて存在する磁性体の存在量を表すものと考えられる。

本発明において、磁性トナーを5 m o l / l 塩酸で3分間抽出した磁性体量（ S_3 ）は0.5%以上10%以下、好ましくは5%以下である。このように微量の磁性体のみが最表面近傍に存在する場合には、磁性体による吸湿の影響が
15 ほとんど生じないために、トナーとして、環境安定性に優れた帯電特性を得ることが出来る。更には磁性一成分現像方式において現像スリーブと規制部材間のストレスを受けた場合でも、遊離した磁性体の量を軽減することで、微粉によるトナー担持体への汚染を抑制することが可能となる。また、適度に磁性体が表面近傍に存在しているため、低湿環境下であってもチャージアップの発生
20 を抑制することができる。

本発明において、5 m o l / l 塩酸で15分間抽出した磁性体量（ S_{15} 、 S_{30} ）はそれぞれ40%以上80%以下、好ましくは45%以上75%以下である。 S_{15} は表面近傍に存在する磁性体量に対応している。本発明においては、磁性体がトナー表面近傍に偏在化しているように分布させることで、耐ストレス性を
25 向上させることが可能となる。

S_{15} が40%未満となると、表面近傍に存在する磁性体量が少ないことで、ト

ナーの対ストレス性が低下し、長期使用によりトナー劣化を起こしやすくなる。また S_{15} が80%超になると、表面近傍に磁性体が集中するため、磁性体やその他の添加剤の分散性が悪化するようになり、耐久に伴う濃度薄や画像欠陥が発生しやすくなる。

- 5 本発明では、重合性単量体系に樹脂を添加して重合しても良い。例えば、単量体では水溶性のため水性懸濁液中では溶解して乳化重合を起こすため使用できないアミノ基、カルボン酸基、水酸基、スルホン酸基、グリシジル基、ニトリル基の如き親水性官能基含有の単量体成分をトナー中に導入したい時には、これらとスチレンあるいはエチレン等ビニル化合物とのランダム共重合体、ブ
- 10 ロック共重合体、あるいはグラフト共重合体の如き共重合体の形にして、あるいはポリエステル、ポリアミドの如き重縮合体、ポリエーテル、ポリイミンの如き重付加重合体の形で使用が可能となる。こうした極性官能基を含む高分子重合体をトナー中に共存させると、前述のワックス成分を相分離させ、より内包化が強力となり、耐オフセット性、耐ブロッキング性、低温定着性の良好な
- 15 トナーを得ることができる。その使用量としては、重合性単量体100質量部に対して1乃至20質量部が好ましい。使用量が1質量部未満では添加効果が小さく、一方20質量部を超えて使用された場合には、重合トナーの種々の物性設計が難しくなってしまう。またこれら極性官能基を含む高分子重合体としては、平均分子量が3000以上のものが好ましく用いられる。分子量300
- 20 0未満、特に2000以下では、本重合体が表面付近に集中し易いことから、現像性、耐ブロッキング性等に悪い影響が起こり易くなり好ましくない。また、単量体を重合して得られるトナーの分子量範囲とは異なる分子量の重合体を単量体中に溶解して重合すれば、分子量分布の広い、耐オフセット性の高いトナーを得ることができる。

- 25 本発明に係るトナーは、重合性単量体に添加する樹脂としてポリエステル樹脂を添加することが好ましい。

次に本発明のトナーを粉砕法によって製造する場合について説明する。

5 結着樹脂、磁性体、及び必要に応じて他の添加剤をヘンシェルミキサー、ボールミルの如き混合機により十分混合し、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融、捏和及び練肉して樹脂類を互いに相溶せしめ、熔融混練物を冷却固化し、その後、固化物を粉砕し、粉砕物を分級することによりトナー粒子を得る方法が好ましい。このトナー粒子と外添剤をヘンシェルミキサーの如き混合機により必要に応じて十分混合することにより得ることができる。

また本発明のトナーを製造するに当たって、分級はトナー粒子生成後の任意の時期に行うことができ、例えば外添剤との混合後に分級を行っても良い。

10 以下にトナー製造用装置として一般的に使用できる装置の例を挙げるが、これらに限定されるものではない。表1にはトナー製造用粉砕装置の例を、表2にはトナー製造用分級装置の例を、表3にはトナー製造用篩装置の例を、表4にはトナー製造用混合装置の例を、表5にはトナー製造用混練装置の例を、それぞれ挙げる。

15 (表1)

トナー製造用粉砕装置例

装置名称	製造メーカー
カウタージ [®] エツトミル	ホソカワミクロン
ミクロンジ [®] エツト	ホソカワミクロン
IDS型ミル	日本ニューマチック工業
PJM [®] エツト粉砕機	日本ニューマチック工業
クロスジ [®] エツトミル	栗本鉄工所
ウルマックス	日曹エンジニアリング [®]
SK [®] エツト・オー・ミル	セイシン企業
クリプトロン	川崎重工業
ターボミル	ターボ工業
イノマイ [®]	ホソカワミクロン

(表 2)

トナー製造用分級装置例

装置名称	製造メーカー
クラッシュル	セイソク企業
マイクロクラッシュファイヤー	セイソク企業
スプレッドクラッシュファイヤー	セイソク企業
ターボクラッシュファイヤー	日清エンジニアリング
マイクロセパレータ	ホソカワミクロン
ターボプレックス(ATP)	ホソカワミクロン
TSPセパレータ	ホソカワミクロン
エルボージェット	日鉄鉱業
デイスパージョンセパレータ	日本ニューマチック工業
YMマイクロカット	安川商事

(表 3)

トナー製造用篩装置例

装置名称	製造メーカー
ウルトラソニック	晃栄産業
レゾナンス	徳寿工作所
ハイソニックシステム	ダルトン
ソニクリーン	新東工業
ジャイロシフター	徳寿工作所
円形振動篩	メーカー多数
ターボスクリーナー	ターボ工業
マイクロシフター	榎野産業

(表 4)

トナー製造用混合装置

装置名称	製造メーカー
ヘンシェルミキサ	三井鉱山
スーパーミキサ	カワチ
リボコーン	大川原製作所
ナウタミキサー	ホソカワミクロン
スパイラルビーンミキサ	太平洋機工
レーディングミキサ	マツボレー
タービュライザー	ホソカワミクロン
サイクロミックス	ホソカワミクロン

(表 5)

トナー製造用混練装置例

装置名称	製造メーカー
KRCニーダー	栗本鉄工所
ブス・コ・ニーダー	Buss
TEM形押出機	東芝機械
TEX2軸混練機	日本製鋼所
PCM混練機	池貝鉄工所
3本ロールミル	井上製作所
ミキシングロールミル	井上製作所
ニーダー	井上製作所
ニーデックス	三井鉱山
MS式加圧型ニーダー	森山製作所
ニゲールダー	森山製作所
ハンパリーミキサー	神戸製鋼所

5

本発明においては、粉碎法で得られたトナーの圧縮率や粉体流動性測定装置において測定された Total Energy 制御するためには、得られた粒子を瞬間的にトナー粒子表面に高温の熱風を吹き付け、直後に冷風によってトナー粒子を冷却する装置を用いて磁性トナー粒子の形状及び表面改質を行う方法も好ましい。このような手法の熱処理によって磁性トナー粒子の表面を改質することは、トナー粒子に過度の熱を加えることがないので原材料成分の変質

10

を防ぎつつトナー粒子の表面改質を行うことができる。また、瞬時に冷却するのでトナー粒子同士が過度に合一して、表面改質前のトナー粒径から大きく変動してしまうことがないので、トナー生産工程においても表面改質後のトナーの物性を制御しやすい。このような装置としては、例えばメテオレインボー（日本ニューマチック工業社製）が挙げられる。

本発明において、粉碎法で得られた磁性トナーのメタノール/水混合溶媒に対する濡れ性試験において、透過率が初期の50%時のメタノール濃度を60体積%以上80体積%以下とすることが好ましい。60体積%以上80体積%以下とすることで、水との親和性が適度となり、高湿環境下においても適度な帯電を保持できるようになり、また、低湿環境下においてもチャージアップ現象による現像スリーブのコート均一性の悪化や画像濃度薄、帯電付与部材や感光体へのトナー付着といった問題の発生を抑制することができる。トナーの濡れ性は、離型剤のトナー表面露出状態のコントロールや無機微粉体の疎水性や添加量のコントロールによって調整できる。

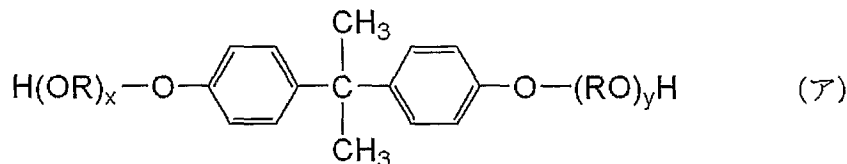
本発明において、粉碎法で製造する場合に使用される結着樹脂としては、ポリエステル樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂成分とスチレン-アクリル系樹脂成分を含むハイブリッド樹脂、エポキシ樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、ポリウレタン樹脂などが挙げられるが、特に限定されず従来公知の樹脂を用いることができる。このうち特に、ポリエステル樹脂及びハイブリッド樹脂などが定着性などの点で好ましい。

本発明に用いられるポリエステル樹脂、及びポリエステル樹脂成分のモノマーとしては以下のものが挙げられる。

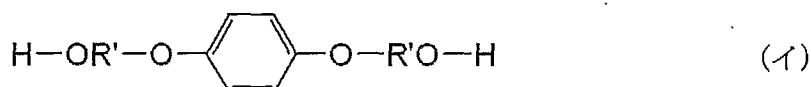
アルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1, 3-

ヘキサンジオール、水素化ビスフェノールA、また（ア）式で表されるビスフェノール誘導体及び下記（イ）式で示されるジオール類が挙げられる。

（化1）



（式中、Rはエチレン又はプロピレン基を示し、x及びyはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2～10である。）



（式中、R'は $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ 、 $\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{-}$ 、又は、 $\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{-}$ を示す。）

また、全酸成分中50mol%以上を含む2価のカルボン酸としてはフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸等のベンゼンジカルボン酸類又はその無水物；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸等のアルキルジカルボン酸類又はその無水物、またさらに炭素数6乃至18のアルキル基で置換されたコハク酸もしくはその無水物；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸またはその無水物などが挙げられる。

またグリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビット、ソルビタン、さらには、例えばノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテル等の多価アルコール類；トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸やその無水物などの多価カルボン酸類等が挙げられる。

スチレン-アクリル系樹脂を生成するためのビニル系モノマーとしては次の

ようなものが挙げられる。

スチレン：o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、
p-フェニルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p
5 n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルス
チレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシ
ルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-クロル
スチレン、3,4-ジクロルスチレン、m-ニトロスチレン、o-ニトロスチ
レン、p-ニトロスチレンの如きスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピ
レン、ブチレン、イソブチレンの如きエチレン不飽和モノオレフィン類；ブタ
10 ジエン、イソプレンの如き不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、
臭化ビニル、フッ化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオ
ン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル類；メタクリル酸メチル、
メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタ
クリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メ
15 タクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸フェ
ニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチ
ルの如き α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、
アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸
イソブチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-
20 エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-クロルエチル、アク
リル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニル
エチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニル
メチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンの如きビ
ニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルイ
25 ンドール、N-ビニルピロリドンの如きN-ビニル化合物；ビニルナフタリン
類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル

酸もしくはメタクリル酸誘導体等が挙げられる。

さらに、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フ
マル酸、メサコン酸の如き不飽和二塩基酸；マレイン酸無水物、シトラコン酸
無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物の如き不飽和二塩基酸
5 無水物；マレイン酸メチルハーフエステル、マレイン酸エチルハーフエステル、
マレイン酸ブチルハーフエステル、シトラコン酸メチルハーフエステル、シト
ラコン酸エチルハーフエステル、シトラコン酸ブチルハーフエステル、イタコ
ン酸メチルハーフエステル、アルケニルコハク酸メチルハーフエステル、フマ
ル酸メチルハーフエステル、メサコン酸メチルハーフエステルの如き不飽和塩
10 基酸のハーフエステル；ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸の如き不飽和
塩基酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸の如き α ，
 β - 不飽和酸無水物；該 α ， β - 不飽和酸と低級脂肪酸との無水物；アルケニ
ルマロン酸、アルケニルグルタル酸、アルケニルアジピン酸、これらの酸無水
物及びこれらのモノエステルの如きカルボキシル基を有するモノマーが挙げら
15 れる。

さらに、2-ヒドロキシルエチルアクリレート、2-ヒドロキシルエチルメ
タクリレート、2-ヒドロキシルプロピルメタクリレートなどのアクリル酸ま
たはメタクリル酸エステル類、4-(1-ヒドロキシ-1-メチルブチル)ス
チレン、4-(1-ヒドロキシ-1-メチルヘキシル)スチレンの如きヒドロ
20 キシル基を有するモノマーが挙げられる。

また必要に応じて以下に例示するような架橋性モノマーで架橋された重合体
であってもよい。

芳香族ジビニル化合物として例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレ
ンが挙げられ；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、
25 エチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレ
ート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 5-ペンタンジオールジ

アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリ
コールジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに
代えたものが挙げられ：エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレ
ート化合物類としては、例えばジエチレングリコールジアクリレート、トリエ
5 チレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、
ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#
600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、及び以上の
化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられ；芳香族基及
びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、ポ
10 リオキシエチレン(2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン
ジアクリレート、ポリオキシエチレン(4)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシ
フェニル)プロパンジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタ
クリレートに代えたものが挙げられ；ポリエステル型ジアクリレート類として
例えば、商品名MANDA(日本化薬)が挙げられる。

15 多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメ
チロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、
テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート、
及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの；トリアリル
シアヌレート、トリアリルトリメリテート；が挙げられる。

20 これらの架橋剤は、他のモノマー成分100質量%に対して、0.01乃至
10質量%(さらに好ましくは0.03乃至5質量%)用いることができる。

これらの架橋性モノマーのうち、トナー用樹脂に定着性、耐オフセット性の
点から好適に用いられるものとして、芳香族ジビニル化合物(特にジビニルベ
ンゼン)、芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物
25 類が挙げられる。

本発明のステレン-アクリル系樹脂を製造する場合に用いられる重合開始剤

としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾ
ビス(4-メトキシ-2, 4ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(-
2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(-2-メチルブチロ
5 ニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、1, 1'-アゾビ
ス(1-シクロヘキサノールニトリル)、2-カーバモイルアゾイソブチロ
ニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2-フェ
ニルアゾ-2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2, 2'-アゾ
ビス(2-メチルプロパン)、メチルエチルケトンパーオキシド、アセチル
アセトンパーオキシド、シクロヘキサノールパーオキシドの如きケトンパー
10 オキシド類、2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、t-ブチルハ
イドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テ
トラメチルブチルハイドロパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、
t-ブチルクミルパーオキシド、ジ-クミルパーオキシド、 α , α' -ビ
ス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、イソブチルパーオキシ
15 ド、オクタノールパーオキシド、デカノールパーオキシド、ラウロールパ
ーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノールパーオキシド、ベンゾ
イルパーオキシド、m-トリオイルパーオキシド、ジ-イソプロピルパー
オキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、
ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオ
20 キシカーボネート、ジ-メトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ
(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシカーボネート、アセチルシク
ロヘキシルスルホンイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシアセテート、t
-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエイト、
t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト、t-ブチルパーオキシラ
25 ウレート、t-ブチルパーオキシベンゾエイト、t-ブチルパーオキシイソ
プロピルカーボネート、ジ-t-ブチルパーオキシイソフタレート、t-ブチル

パーオキシアリルカーボネート、*t*-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシアゼレートがあげられる。

5 ポリエステル樹脂成分及びスチレン-アクリル系樹脂成分からなるハイブリッド樹脂を合成する場合、上述のポリエステル樹脂成分とスチレン-アクリル系樹脂成分の両方と反応し得るモノマー成分を含むことが必要である。ポリエステル樹脂成分を構成するモノマーのうちスチレン-アクリル系樹脂成分と反応し得るものとしては、例えばフマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸又はその無水物などが挙げられる。スチレン-
10 アクリル系樹脂成分を構成するモノマーのうちポリエステル樹脂成分と反応し得るものとしては、カルボキシル基又はヒドロキシル基を有するものや、アクリル酸もしくはメタクリル酸エステル類が挙げられる。

ハイブリッド樹脂を得る方法としては、先に挙げたビニル系樹脂及びポリエステル樹脂のそれぞれと反応しうるモノマー成分を含むポリマーが存在している
15 ところで、どちらか一方もしくは両方の樹脂の重合反応をさせることにより得る方法が好ましい。

さらに本発明においては、必要に応じて離型剤を含有させることもできる。

本発明のトナーに使用可能な離型剤としては、例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス等の脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックス等の脂肪族炭化
20 水素系ワックスの酸化物又はそれらのブロック共重合物；カルナバワックス、サゾールワックス、モンタン酸エステルワックス等の、脂肪酸エステルを主成分とするワックス類；脱酸カルナバワックス等の、脂肪酸エステル類を一部又は全部を脱酸化したもの；パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸等の飽和
25 直鎖脂肪酸類；ブラシジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸等の不飽和脂肪酸類；ステアリルアルコール、アラルキルアルコール、ベヘニルアルコー

ル、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール等の飽和アルコール類；ソルビトール等の多価アルコール類；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミド等の脂肪酸アミド類；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド等の飽和脂肪酸ビスアミド類；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N, N'-ジオレイルセバシン酸アミド等の不飽和脂肪酸アミド類；m-キシレンビスステアリン酸アミド、N, N'-ジステアリルイソフタル酸アミド等の芳香族系ビスアミド類；ステアリン酸カルシウム、フウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の脂肪族金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸等のビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス類；ベヘニン酸モノグリセリド等の、脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂の水素添加等によって得られる、ヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物；炭素数12以上の長鎖アルキルアルコール又は長鎖アルキルカルボン酸；等が挙げられる。

トナーに含有させることのできる離型剤としては、脂肪族炭化水素系ワックスが挙げられる。このような脂肪族炭化水素系ワックスとしては、例えば、アルキレンを高圧化でラジカル重合し、又は低圧化でチーグラ触媒を用いて重合した低分子量のアルキレンポリマー；高分子量のアルキレンポリマーを熱分解して得られるアルキレンポリマー；一酸化炭素及び水素を含む合成ガスからアーゲ法により得られる炭化水素の蒸留残分から得られる合成炭化水素ワックス及びそれを水素添加して得られる合成炭化水素ワックス；これらの脂肪族炭化水素系ワックスをプレス発汗法、溶剤法、真空蒸留の利用や分別結晶方式により分別したもの；が挙げられる。

上記脂肪族炭化水素系ワックスの母体としての炭化水素としては、例えば、

金属酸化物系触媒（多くは二種以上の多元系）を使用した一酸化炭素と水素の反応によって合成されるもの（例えばジントール法、ヒドロコール法（流動触媒床を使用）によって合成された炭化水素化合物）；ワックス状炭化水素が多く得られるアーゲ法（同定触媒床を使用）により得られる炭素数が数百ぐらいまでの炭化水素；エチレン等のアルキレンをチーグラ触媒により重合した炭化水素；が挙げられる。このような炭化水素の中でも、本発明では、分岐が少なく、飽和の長い直鎖状炭化水素であることが好ましく、特にアルキレンの重合によらない方法により合成された炭化水素がその分子量分布からも好ましい。

10 本発明において離型剤は、離型剤を含有するトナー粒子を示差走査熱量計で測定したときに、得られるDSC曲線において50乃至90℃の領域に吸熱メインピークのピーク温度が現れるようにトナー粒子に含まれていることが、トナーの低温定着性及び耐高温オフセット性の点で好ましい。DSC測定において吸熱メインピークのピーク温度が上記範囲内である場合には、良好な定着性
15 が得られることに加えて、保存環境におけるワックス成分の染み出しを良好に抑制できるため、優れた保存性が得られ、また、水系媒体中で重合法により直接トナー粒子を得る場合においても、良好な造粒性が得られる。

上記吸熱ピーク温度は、高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計、例えばパーキンエルマー社製のDSC-7を用い、ASTM D3418-82に
20 準じて測定することができ、上記のピークが出現する温度は、融点やガラス転移点、及び重合度等を適切に調整された離型剤を用いることによって調整することが可能である。なお、上記DSC-7は、上記ピーク温度の他、結着樹脂のガラス転移点、軟化点、ワックスの融点等の、トナー粒子やトナー粒子材料の熱的物性を示す温度の測定に適用することができる。

25 本発明において離型剤として使用できるワックスの具体的な例としては、ビスコール（登録商標）330-P、550-P、660-P、TS-200（三

洋化成工業社)、ハイワックス400P、200P、100P、410P、420P、320P、220P、210P、110P (三井化学社)、サゾールH1、H2、C80、C105、C77 (シューマン・サゾール社)、HNP-1、HNP-3、HNP-9、HNP-10、HNP-11、HNP-12 (日本精
5 鐵株式会社)、ユニリン (登録商標) 350、425、550、700、ユニシッド (登録商標)、ユニシッド (登録商標) 350、425、550、700 (東洋ペトロライト社)、木ろう、蜜ろう、ライスワックス、キャンドリラワックス、カルナバワックス (株式会社セラリカNODAにて入手可能) 等が挙げられる。

本発明に係るトナーには、帯電特性を安定化するために荷電制御剤を配合し
10 ても良い。荷電制御剤としては、公知のものが利用できるが、特に帯電スピードが速く、且つ、一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。

具体的な化合物としては、ネガ系荷電制御剤としてサリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸の如き芳香族
15 カルボン酸の金属化合物、アゾ染料もしくはアゾ顔料の金属塩または金属錯体、スルホン酸又はカルボン酸基を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリックスアレーンが挙げられる。ポジ系荷電制御剤として四級アンモニウム塩、その四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、ニグロシン系化合物、イミダゾール化合物が挙げられる。これらの荷電制御剤は、結着樹脂100質量部に対して0.5乃至
20 10質量部使用することが好ましい。しかしながら、本発明の画像形成方法に関わるトナーは、荷電制御剤の添加は必須ではなく、トナーの層圧規制部材やトナー担持体との摩擦帯電を積極的に利用することでトナー中に必ずしも荷電制御剤を含む必要はない。

より具体的には、負帯電用として、例えばS p i l o n B l a c k T R
25 H、T-77、T-95 (保土谷化学社)、BONTRON (登録商標) S-34、S-44、S-54、E-84、E-88、E-89 (オリエント化学

社) がより好ましいものとして挙げられ、正常電用として、例えばTP-302、TP-415 (保土谷化学社)、BONTRON (登録商標) N-01、N-04、N-07、P-51 (オリエント化学社)、コピーブルーPR (クラリアント社) が好ましいものとして挙げられる。

- 5 本発明においては、磁性酸化鉄微粒子に着色剤としての機能を兼ねさせても良いが、磁性酸化鉄微粒子以外の他の着色剤を併用しても良い。併用し得る着色材料としては、磁性あるいは非磁性無機化合物、公知の染料及び顔料が挙げられる。具体的には、例えば、コバルト、ニッケルの如き強磁性金属粒子、またはこれらにクロム、マンガン、銅、亜鉛、アルミニウム、希土類元素を加えた合金、ヘマタイト、チタンブラック、ニグロシン染料/顔料、カーボンブラック、フタロシアニンが挙げられる。これらもまた、表面を処理して用いても良い。
- 10

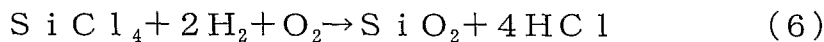
- 本発明に係るトナーは、上述したトナー粒子に、トナーの種類に応じた種々の材料を外添して用いられる。外添される材料としては、例えば無機微粉体等のようにトナーの流動性を向上させる流動性向上剤や、金属酸化物微粒子等のようにトナーの帯電性を調整するための導電性微粉体等の外添剤が挙げられる。
- 15

- 上記流動性向上剤としては、トナー粒子に外添することによりトナーの流動性を向上し得るものが挙げられる。このような流動性向上剤としては、例えば湿式製法シリカ、乾式製法シリカの如き微粉末シリカ、微粉末酸化チタン、微粉末アルミナ；これらをシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコーンオイル等により表面処理を施した処理シリカ、処理酸化チタン、処理アルミナ；等が挙げられる。
- 20

- 流動性向上剤は、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましい。流動性向上剤は、流動性向上剤の種類によって異なるが、例えばトナー粒子100質量部に対して0.01乃至5質量部を配合することが好ましく、0.1乃至
- 25

3質量部を配合することがより好ましい。

好ましい流動性向上剤としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された微粉体であり、乾式法シリカ又はヒュームドシリカと称されるものである。このようなシリカは、例えば、四塩化ケイ素ガスの酸素、水素中における熱分解酸化反応を利用するもので、基礎となる反応式は次のような式(6)で示されるものである。



この製造工程において、例えば塩化アルミニウム又は塩化チタンの如き他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによってシリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能であり、本発明で流動性向上剤として利用されるシリカ微粉体はそれらも包含する。その粒径は、平均一次粒径として0.001乃至2 μm の範囲内であることが好ましく、特に0.002乃至0.2 μm の範囲内であることがより好ましい。

ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された市販のシリカ微粉体としては、例えば以下のような商品名で市販されているもの、すなわちAEROSIL(日本アエロジル社)130、200、300、380、TT600、MOX170、MOX80、COK84; Ca-O-SiL(CABOT Co.社)M-5、MS-7、MS-75、HS-5、EH-5; Wacker HDKN 20(WACKER-CHEMIE GMBH社)V15、N20E、T30、T40; D-C Fine Silica(ダウコーニングCo.社); Fransol(Fransil社)等が挙げられる。

本発明では、上記シリカ微粉体は、疎水化処理されていることが好ましい。また上記シリカ微粉体は、メタノール滴定試験によって測定される疎水化度が30乃至80度の範囲の値を示すようにシリカ微粉体を処理したものが、トナーの濡れ性を制御する上で特に好ましい。なお上記疎水化度は、水中で攪拌されている所定量のシリカ微粉体にメタノールを滴下し、シリカ微粉体の沈降終

了時におけるメタノール及び水の液状混合物中におけるメタノールの百分率として表される。シリカ微粉体の疎水化方法としては、例えばシリカ微粉体と反応し、又はシリカ微粒子に物理吸着する有機ケイ素化合物やシリコーンオイルでシリカ微粒子を化学的に処理する方法が挙げられる。より好ましくは、有機

5 ケイ素化合物による疎水化処理である。ここで、上記有機ケイ素化合物としては、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルククロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルククロルシラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルククロルシラン、ブロムメチルジメチルククロルシラン、 α -クロルエチ

10 ルトリクロルシラン、 β -クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルククロルシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1, 3-ジビルテトラメチルジシロ

15 キサン、1, 3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン、及び1分子当たり2から12個のシロキサン単位を有し末端に位置する単位においてSiに結合する水酸基を有するジメチルポリシロキサン等が挙げられる。これらは一種あるいは二種以上の混合物で用いられる。

シリカ微粉体の疎水化処理においては、上記有機ケイ素化合物の中でもさら

20 に窒素原子を有するシランカップリング剤の一種又は二種以上を用いることが可能である。このような含窒素シランカップリング剤としては、例えばアミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジプロピルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジブチルアミノプロピ

25 ルトリメトキシシラン、モノブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジオクチルアミノプロピルジメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルジメトキシ

シラン、ジブチルアミノプロピルモノメトキシシラン、ジメチルアミノフェニルトリエトキシシラン、トリメトキシシリルγ-プロピルフェニルアミン、トリメトキシシリルγ-プロピルベンジルアミン等が挙げられる。

5 なおにおいて、好ましいシランカップリング剤としてはヘキサメチルジシラザン (HMD S) が挙げられる。

またシリカ微粉体の疎水化処理で好ましく使用されるシリコーンオイルとしては、25℃における粘度が0.5センチストークス以上10000センチストークス以下であることが好ましく、1以上1000センチストークス以下であることがより好ましく、10以上200センチストークス以下であることが
10 より一層好ましい。また、特に好ましいシリコーンオイルとしては、例えばジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、α-メチルスチレン変性シリコーンオイル、クロルフェニルシリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイルが挙げられる。

シリコーンオイルを用いるシリカ微粉体の表面疎水化処理の方法としては、
15 例えばシランカップリング剤で処理されたシリカ微粉体とシリコーンオイルとをヘンシェルミキサーの如き混合機を用いて直接混合する方法；ベースとなるシリカ微粉体にシリコーンオイルを噴霧する方法；適当な溶剤にシリコーンオイルを溶解又は分散せしめた後、シリカ微粉体を加え混合し溶剤を除去する方法；が挙げられる。

20 シリコーンオイルによってシリカ微粉体の表面疎水化処理を行う場合は、シリコーンオイルの処理後にシリカ微粉体を不活性ガス中で200℃以上（より好ましくは250℃以上）に加熱し、表面のコートを安定化させることがより好ましい。

本発明においては、シリカ微粉体の表面疎水化処理に、前述したシランカップリング剤及びシリコーンオイルの両方を用いることが可能である。このよう
25 な表面疎水化処理方法としては、シリカ微粉体を予めシランカップリング剤で

処理した後にシリコンオイルで処理する方法、又はシリカ微粉体をシランカップリング剤とシリコンオイルで同時に処理する方法等が挙げられる。

さらに、本発明に係るトナーには、必要に応じて流動性向上剤以外の外部添加剤を添加してもよい。

5 例えば、圧縮度を調整する等の目的で、一次粒径が30nmを超える微粒子、より好ましくは一次粒径が100nm以上で球状に近い無機微粒子または有機微粒子をさらにトナー粒子に添加することも好ましい形態の一つである。例えば球状のシリカ粒子、球状のポリメチルシルセスキオキサン粒子、球状の樹脂粒子を用いるのが好ましい。

10 このような粒子を添加することで、磁性トナーの圧縮度及び粉体流動性測定装置で測定されるTotal Energyを適正化することが行いやすくなり、好ましいものである。

15 更に他の添加剤、例えばポリフッ化エチレン粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末の如き滑剤粉末；または酸化セリウム粉末、炭化硅素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末の如き研磨剤；ケーキング防止剤；または例えばカーボンブラック粉末、酸化亜鉛粉末、酸化スズ粉末の如き導電性付与剤；また、逆極性の有機微粒子、及び無機微粒子を現像性向上剤として少量加えることもできる。これらの添加剤も、その表面を疎水化処理して用いることも可能である。

20 上述の如き外添剤は、磁性トナー粒子100質量部に対して0.1乃至2質量部（好ましくは0.1乃至1.5質量部）使用するのが定着性及び帯電特性の点で好ましい。

本発明における各物性の測定法を以下に詳述する。

(1) トナーの圧縮率の測定方法

25 トナーの見掛け密度とタップ密度はJIS K5101に準拠して測定する。

(2) TE₁₀及びTE₁₀₀の測定方法

本発明における、 TE_{10} (mJ) 及び TE_{100} (mJ) は、粉体流動性分析装置パウダーレオメータ FT-4 (Freeman Technology 社製) (以下、FT-4 と省略) を用いることによって測定する。

具体的には、以下の操作により測定を行う。尚、全ての操作においてプロペ
5 ラ型ブレードは図 2 A 及び 2 B に示すような FT-4 測定専用 48 mm 径ブレードを使用する。FT-4 測定専用 48 mm 径ブレードは 48 mm × 10 mm のブレード板の中心に法線方向に回転軸が存在し、ブレード板は、両最外縁部分 (回転軸から 24 mm 部分) が 70° 、回転軸から 12 mm の部分が 35° といったように反時計回りになめらかにねじられたもの (材質; SUS 製、型
10 番; C210) である。

FT-4 測定専用の直径 50 mm、容積 160 ml の円筒状のスプリット容器 (型番: C203、容器底面からスプリット部分までの高さ 82 mm、材質: ガラス) に 23°C 、50% 環境に 3 日以上放置されたトナーを 100 g 入れることでトナー粉体層とする。

15 (1) コンディショニング操作

(a) 粉体層表面に対して時計回り (ブレードの回転により粉体層がほぐされる方向) の回転方向に、ブレードの最外縁部の回転スピードが周速 60 (mm/sec)、粉体層への垂直方向の進入速度を、移動中のブレードの最外縁部が描く軌跡と粉体層表面とのなす角が 5 (deg) のスピード (以降、なす角
20 と省略する場合がある) で、粉体層表面からトナー粉体層の底面から 10 mm の位置まで進入させる。その後、粉体層表面に対して時計回りの回転方向に、ブレードの回転スピードが 60 (mm/sec)、粉体層への垂直方向の進入速度をなす角が 2 (deg) のスピードで、トナー粉体層の底面から 1 mm の位置まで進入させる操作を行った後、粉体層表面に対して時計回りの回転方向に、
25 ブレードの回転スピードが 60 (mm/sec)、粉体層からの抜き取り速度をなす角が 5 (deg) のスピードでトナー粉体層の底面から 100 mm の位置

まで移動させ、抜き取りを行う。抜き取りが完了したら、ブレードを時計回り、反時計回りに交互に小さく回転させることでブレードに付着したトナーを払い落とす。

(b) 一連の上記(1) - (a)の操作を5回行うことで、トナー粉体層中に巻き込まれている空気を取り除き、安定したトナー粉体層を作る。

(2) スプリット操作

上述のFT-4測定専用セルのスプリット部分でトナー粉体層をすり切り、粉体層上部のトナーを取り除くことで、同じ体積のトナー粉体層を形成する。

(3) 測定操作

10 (i) TE₁₀₀の測定

(a) 上記(1) - (a)と同様のコンディショニング操作を一回行う。次に粉体層表面に対して反時計回り(ブレードの回転により粉体層が押し込まれる方向)の回転方向に、ブレードの回転スピードが100 (mm/sec)、粉体層への垂直方向の進入速度をなす角が5 (deg)のスピードで、トナー粉体層の底面から10 mmの位置まで進入させる。その後、粉体層表面に対して時計回りの回転方向に、ブレードの回転スピードが60 (mm/sec)、粉体層への垂直方向の進入速度をなす角が2 (deg)のスピードで、粉体層の底面から1 mmの位置まで進入させる操作を行った後、粉体層表面に対して時計回りの回転方向に、ブレードの回転スピードが60 (mm/sec)、粉体層からの垂直方向の抜き取り速度をなす角が5 (deg)のスピードで粉体層の底面から100 mmの位置まで抜き取りを行う。抜き取りが完了したら、ブレードを時計回り、反時計回りに交互に小さく回転させることでブレードに付着したトナーを払い落とす。

(b) 上記、一連の操作を7回繰り返し、7回目にブレードの回転スピードが100 (mm/sec)で、トナー粉体層の底面から100 mmの位置から測定を開始し、底面から10 mmの位置まで進入させた時に得られる、回転ト

ルクと垂直荷重の総和 E_t を、 TE_{100} とする。

(i) TE_{10} の測定

(a) TE_{100} の測定を終了したトナー粉体層を用い、まず上記3) - (i) - (a)の操作を1回行う。

5 (b) 次に、上記3) - (i) - (a)における一連の操作において、ブレードの回転速度を100 (mm/sec)でトナー粉体層に進入させていたところを、70 (mm/sec)に落として測定を行う。

(c) 引き続き、3) - (i) - (b)と同様に40 (mm/sec)、10 (mm/sec)に順次回転数を落とした測定を行い、回転速度が10
10 (mm/sec)でトナー粉体層の底面から100mmの位置から測定を開始し、底面から10mmの位置まで進入させた時に得られる、回転トルクと垂直荷重の総和を、 TE_{10} とする。

(3) トナーの重量平均粒径(D4)、個数平均粒径(D1)の測定方法

トナーの重量平均粒径(D4)および個数平均粒径(D1)は、100 μ mの
15 アパーチャーチューブを備えた細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置「コールター・カウンター Multisizer 3」(登録商標、ベックマン・コールター社製)と、測定条件設定及び測定データ解析をするための付属の専用ソフト「ベックマン・コールター Multisizer 3 Version 3.51」(ベックマン・コールター社製)を用いて、実効測定チャンネル数2万5千チャンネルで測定し、測定データの解析を行い、算出した。

測定に使用する電解水溶液は、特級塩化ナトリウムをイオン交換水に溶解して濃度が約1質量%となるようにしたもの、例えば、「ISOTON II」(ベックマン・コールター社製)が使用できる。

尚、測定、解析を行う前に、以下のように専用ソフトの設定を行った。

25 専用ソフトの「標準測定方法(SOM)を変更画面」において、コントロールモードの総カウント数を50000粒子に設定し、測定回数を1回、Kd値

は「標準粒子10.0 μ m」(ベックマン・コールター社製)を用いて得られた値を設定する。閾値/ノイズレベルの測定ボタンを押すことで、閾値とノイズレベルを自動設定する。また、カレントを1600 μ Aに、ゲインを2に、電解液をISOTON IIに設定し、測定後のアパーチャーチューブのフラッシュにチェックを入れる。

専用ソフトの「パルスから粒径への変換設定画面」において、ビン間隔を対数粒径に、粒径ビンを256粒径ビンに、粒径範囲を2 μ mから60 μ mまでに設定する。

具体的な測定法は以下の通りである。

- 10 (i) MultiSizer 3専用のガラス製250ml丸底ビーカーに前記電解水溶液約200mlを入れ、サンプルスタンドにセットし、スターラーロッドの攪拌を反時計回りで24回転/秒にて行う。そして、解析ソフトの「アパーチャーのフラッシュ」機能により、アパーチャーチューブ内の汚れと気泡を除去しておく。
- 15 (ii) ガラス製の100ml平底ビーカーに前記電解水溶液約30mlを入れ、この中に分散剤として「コンタミノンN」(非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるpH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の10質量%水溶液、和光純薬工業社製)をイオン交換水で3質量倍に希釈した希釈液を約0.3ml加える。
- 20 (iii) 発振周波数50kHzの発振器2個を位相を180度ずらした状態で内蔵し、電气的出力120Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetora150」(日科機バイオス社製)の水槽内に所定量のイオン交換水を入れ、この水槽中に前記コンタミノンNを約2ml添加する。
- 25 (iv) 前記(ii)のビーカーを前記超音波分散器のビーカー固定穴にセットし、超音波分散器を作動させる。そして、ビーカー内の電解水溶液の液面

の共振状態が最大となるようにビーカーの高さ位置を調整する。

(v) 前記 (i v) のビーカー内の電解水溶液に超音波を照射した状態で、トナー約 10 mg を少量ずつ前記電解水溶液に添加し、分散させる。そして、さらに 60 秒間超音波分散処理を継続する。尚、超音波分散にあたっては、水槽の水温が 10℃以上 40℃以下となる様に適宜調節する。

(v i) サンプルスタンド内に設置した前記 (i) の丸底ビーカーに、ピペットを用いてトナーを分散した前記 (v) の電解質水溶液を滴下し、測定濃度が約 5% となるように調整する。そして、測定粒子数が 50000 個になるまで測定を行う。

10 (v i i) 測定データを装置付属の前記専用ソフトにて解析を行い、重量平均粒径 (D4) および個数平均粒径 (D1) を算出する。尚、専用ソフトでグラフ/体積%と設定したときの、分析/体積統計値 (算術平均) 画面の「平均径」が重量平均粒径 (D4) であり、専用ソフトでグラフ/個数%と設定したときの、分析/個数統計値 (算術平均) 画面の「平均径」が個数平均粒径 (D
15 1) である。

(4) トナー平均円形度の測定

トナーの平均円形度は、フロー式粒子像測定装置「FP1A-2100」(シスメックス社製) を用いて測定する。詳細は以下の通りである。

まず、円形度を次式より算出する。

20 円形度 = (粒子投影面積と同じ面積の円の周囲長) / (粒子投影像の周囲長)

ここで、「粒子投影面積」とは二値化された粒子像の面積であり、「粒子投影像の周囲長」とは該粒子像のエッジ点を結んで得られる輪郭線の長さである。測定は、512 × 512 の画像処理像度 (0.3 μm × 0.3 μm の画素) で画像処理した時の粒子像の周囲長を用いる。

25 円形度は粒子の凹凸の度合いを示す指標であり、粒子が完全な球形の場合に 1.00 を示し、表面形状が複雑になる程、円形度は小さな値となる。

また、円形度頻度分布の平均値を意味する平均円形度Cは、粒度分布の分割点*i*での円形度を*c_i*、測定粒子数を*m*とすると、下記式から算出される。

(数1)

$$\text{平均円形度 } C = \sum_{i=1}^m c_i / m$$

- 5 具体的な測定方法としては、容器中に予め不純固形物などを除去したイオン交換水10mlを用意し、その中に分散剤として界面活性剤、好ましくはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩を加えた後、更に測定試料を0.02g加え、分散させる。分散させる手段としては、発振周波数50kHzの発振器2個を位相を180度ずらした状態で内蔵し、電気的出力120Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetora150型」(日科機バイオス社製)を用い、2分間分散処理を行い、測定用の分散液とする。その際、該分散液の温度が40℃以上とならない様に適宜冷却する。また、円形度のバラツキを抑えるため、フロー式粒子像分析装置FP
- 10 PIA-2100の機内温度が26~27℃になるよう装置の設置環境を23℃±0.5℃にコントロールし、一定時間おきに、好ましくは2時間おきに2μmラテックス粒子を用いて自動焦点調整を行う。

トナー粒子の円形度測定には、前記フロー式粒子像測定装置を用い、測定時のトナー粒子濃度が約5000個/μlとなる様に該分散液濃度を再調整して計測する。計測後、このデータを用いて、円相当径2μm未満のデータをカットして、トナーの平均円形度を求める。尚、円相当径は、以下のようにして算出される値である。

20

$$\text{円相当径} = (\text{粒子投影面積} / \pi)^{1/2} \times 2$$

本発明で用いている測定装置である「FPPIA-2100」は、従来トナーの形状を観察するために用いられていた「FPPIA-1000」と比較して、

25 シースフローの薄層化(7μm→4μm)及び処理粒子画像の倍率の向上、さ

らに取り込んだ画像の処理解像度を向上（ $256 \times 256 \rightarrow 512 \times 512$ ）させた装置であり、トナーの形状測定の精度が向上した装置である。

(5) 水／メタノール濡れ性試験方法

本発明においては、トナーの濡れ性、即ち疎水特性は、下記のようにして得たメタノール滴下透過率曲線から求める。

まず、メタノール60体積%と水40体積%とからなる含水メタノール液70mlを、直径5cm、厚さ1.75mmの円筒型ガラス容器中に入れ、その測定用サンプル中の気泡等を除去するために超音波分散器で5分間分散を行う。

次いで、トナーを目開き150 μ mのメッシュで振るい、メッシュを通ったトナー0.1gを精秤して、上記含水メタノール液が入れられた容器の中に添加し、測定用サンプル液を調製する。

そして、測定用サンプル液を粉体濡れ性試験機「WET-100P」（レスカ社製）にセットする。この測定用サンプル液を、マグネティックスターラーを用いて、 6.7 s^{-1} （400rpm）の速度で攪拌する。尚、マグネティックスターラーの回転子として、フッ素樹脂コーティングされた、長さ25mm、最大胴径8mmの紡錘型回転子を用いる。

次に、この測定用サンプル液中に、上記装置を通して、メタノールを1.3ml/minの滴下速度で連続的に添加しながら波長780nmの光で透過率を測定し、メタノール滴下透過率曲線を作成する。

(6) 磁性体抽出量の測定方法

5mol/l塩酸に分散させた際の磁性体の溶解量は下記のようにして測定する。

1) トナー25mg（4回分）を精秤する。

2) サンプルビンに試料を入れ、5mol/l塩酸100mlを加えたものを4サンプル準備する。それぞれをスターラーで攪拌しながらそれぞれ3分、15分、30分、一晚溶解させる。

3) 溶解後の溶液をそれぞれサンプル処理フィルター（ポアサイズ0.2乃至0.5 μm 、例えばマイシヨリディスクH-25-2（東ソー社製）が使用できる。）でろ過した後、そのろ液を分光光度計により波長338 nmにおける吸光度を測定する（例えば、島津製作所 UV-3100PC）。また、このとき
5 対照セルにはトナーを分散させていない10 mol/l塩酸を入れておく。なお本発明における吸光度とは、試料セルに光を入射させたときの入射光の強さ I_0 と、透過光の強さ I の比である透過率 I/I_0 の逆数の常用対数、すなわち $10 \log(I_0/I)$ で表される。

・測定条件：スキャン速度（中速）、スリット幅（0.5 nm）、サンプリング
10 ピッチ（2 nm）、測定範囲（600以上250 nm以下）

本発明において、磁性体総含有量に対する3分、15分での溶解量は、一晚放置後（磁性体が完全に溶解している）の吸光度に対する、3分、15分時点でサンプリングした溶液の吸光度の割合によって算出される。

(7) トナーの凝集度測定方法

15 トナーの凝集度は、以下のようにして測定した。

測定装置としては、「パウダーテスター」（ホソカワミクロン社製）の振動台側面部分に、デジタル表示式振動計「デジバイブロ MODEL 1332A」

（昭和測器社製）を接続したものをを用いた。そして、パウダーテスターの振動台上に下から、目開き38 μm （400メッシュ）の篩、目開き75 μm （2
20 00メッシュ）の篩、目開き150 μm （100メッシュ）の篩の順に重ねてセットした。測定は、23°C、60%RH環境下で、以下の様にして行った。

(i) デジタル表示式振動計の変位の値を0.60 mm (peak-to-peak) になるように振動台の振幅を予め調整した。

(ii) 予め23°C、60%RH環境下において24時間放置したトナー5 g
25 を精秤し、最上段の目開き150 μm の篩上に静かにのせた。

(iii) 篩を15秒間振動させた後、各篩上に残ったトナーの質量を測定し

て、下式にもとづき凝集度を算出した。

$$\text{凝集度 (\%)} = \{(\text{目開き } 150 \mu\text{m の篩上の試料質量 (g)}) / 5 \text{ (g)}\} \times 100 + \{(\text{目開き } 75 \mu\text{m の篩上の試料質量 (g)}) / 5 \text{ (g)}\} \times 100 \times 0.6 + \{(\text{目開き } 38 \mu\text{m の篩上の試料質量 (g)}) / 5 \text{ (g)}\} \times 100 \times 0.2$$

5 (実施例)

以下、本発明を製造例及び実施例により具体的に説明するが、これは本発明を限定するものではない。尚、以下の配合における部数は全て質量部である。

<磁性酸化鉄の製造例 1 >

10 硫酸第一鉄水溶液中に、鉄イオンに対して 1.0 乃至 1.1 当量の苛性ソーダ溶液 (Fe に対しリン換算で 1 質量% のヘキサメタリン酸ナトリウムを含有) を混合し、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製した。水溶液を pH 9 に維持しながら、空気を吹き込み、80 乃至 90 °C で酸化反応を行い、種晶を生成させるスラリー液を調製した。

15 次いで、このスラリー液に当初のアルカリ量 (苛性ソーダのナトリウム成分) に対し 0.9 乃至 1.2 当量となるよう硫酸第一鉄水溶液を加えた後、スラリー液を pH 8 に維持して、空気を吹き込みながら酸化反応を進め、酸化反応の終期に pH を約 6 に調整し、シランカップリング剤として、 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 及び $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ を磁性酸化鉄 100 部に対しそれぞれ 0.9 部 / 0.6 部添加し、十分攪拌した。生成した疎水性酸化鉄粒子を常法により洗淨、濾過、乾燥し、次いで凝集している粒子を解砕処理し、磁性酸化鉄 1
20 を得た。

磁性酸化鉄 1 の平均粒径は $0.24 \mu\text{m}$ 、磁場 79.6 kA/m (1000 エルステッド) における飽和磁化及び残留磁化が $68.6 \text{ Am}^2/\text{kg}$ (emu/g)、 $3.4 \text{ Am}^2/\text{kg}$ (emu/g) であった。

25 <磁性酸化鉄の製造例 2 ~ 4 >

表 6 に示すように、磁性酸化鉄の磁気特性及び処理剤の種類及び添加量を変

更した以外は同様にして、表6に示す磁性酸化鉄2乃至4を得た。

<磁性酸化鉄の製造例5~6>

磁性酸化鉄の製造例1, 4において、シランカップリング剤での表面処理を行わなかった以外は同様にして、表6に示す磁性酸化鉄5、6を得た。

5 (表6)

	個数平均粒径 (μm)	磁気特性		カップリング剤	
		飽和磁化 (Am^2/kg)	残留磁化 (Am^2/kg)	種類	添加部数 (部)
磁性酸化鉄1	0.24	68.6	3.4	処理剤1/処理剤3	0.9/0.6
磁性酸化鉄2	0.20	69.5	4.5	処理剤2/処理剤3	0.5/1.5
磁性酸化鉄3	0.26	68.5	6.3	処理剤2/処理剤3	0.9/0.6
磁性酸化鉄4	0.26	67.3	4.0	処理剤2	0.5
磁性酸化鉄5	0.25	68.3	3.5	-	-
磁性酸化鉄6	0.29	68.6	6.5	-	-

処理剤1 : $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

処理剤2 : $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

処理剤3 : $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

<磁性トナーAの製造>

10 イオン交換水709部に0.1mol/リットル- Na_3PO_4 水溶液451部を投入し60℃に加熱した後、1.0mol/リットル- CaCl_2 水溶液67.7部を徐々に添加して $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む水系媒体を得た。

一方、下記の処方を実ライター(三井三池化工機(株))を用いて均一に分散混合した。

- ・スチレン 76部
- 15 ・n-ブチルアクリレート 24部
- ・飽和ポリエステル樹脂 4部

(モノマー構成; ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物/テレフタル

酸、酸価；12 mg KOH/g、 $T_g = 72^\circ\text{C}$ 、 $M_n = 3900$ 、 $M_w = 10000$)

・負荷電性制御剤 2部

(T-77 (モノアゾ染料系のFe化合物) (保土ヶ谷化学工業社製))

5 ・磁性酸化鉄1 85部

この単量体組成物を 60°C に加温し、そこに日本精織社製；HNP-9 (ポリエチレンワックス、DSC吸熱メインピーク= 78°C) 10部を混合溶解し、これに重合開始剤ジベンゾイルパーオキサイド6部を溶解して重合性単量体系を得た。

10 前記水系媒体中に上記重合性単量体系を投入し、 60°C 、 N_2 雰囲気下においてクレアミックス (エム・テクニク社製) にて12,000 rpmで15分間攪拌し、造粒した。その後パドル攪拌翼で攪拌しつつ、 75°C で1時間反応させた。その後更に6時間攪拌を続けた。重合反応終了後、加熱を停止し、1時間当たり75質量部の飽和水蒸気 (スチーム圧力205 kPa：温度 120°C)

15 を内容物中に直接導入した。飽和水蒸気の導入を開始してから10分後、容器内の内容物の温度は 100°C に達した。重合用容器内温度が 100°C に達した3時間後、容器内温度が 100°C に達してから3時間経過後に懸濁液を冷却し、塩酸を加えて $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を溶解し、濾過、水洗、乾燥した。この粉体を風力分級機にて分級し、磁性トナー粒子を得た。

20 この磁性トナー粒子100部と、ヘキサメチルジシラザン処理した後シリコンオイルで処理し、処理後のBET比表面積が $160\text{ m}^2/\text{g}$ の疎水性シリカ微粉体1.0部、表7に示す外添剤2を0.5部と外添剤4を0.2部とをヘンシェルミキサー (三井三池化工機 (株)) で混合して磁性トナーAを調製した。この磁性トナーAの物性を表9に示す。

25 <磁性トナーB、Cの製造>

磁性トナーAの製造例において、重合性単量体を反応後、系内に水蒸気を導

入する時間を1時間に変更した以外は同様にして磁性トナーBを得、5時間に変更した以外は同様にして磁性トナーCを得た。この磁性トナーB及びCの物性を表9に示す。

<磁性トナーD乃至Fの製造>

- 5 磁性トナーAの製造例において、表8に示す通りに磁性体、外添剤を変更し、更には分級条件を調整することで重量平均粒径(D₄)及び重量平均粒径(D₄) / 個数平均粒径(D₁)を変更した以外は同様にして、磁性トナーD乃至Fを得た。磁性トナーD乃至Fの物性を表9に示す。

<磁性トナーG乃至Iの製造>

- 10 磁性トナーAの製造例において、磁性トナー粒子に添加する無機または有機微粉体の種類を表8に示す通りに変更した以外は上記磁性トナーAの製造と同様にして、磁性トナーG乃至Iを得た。磁性トナーG乃至Iの物性を表9に示す。

<磁性トナーJの製造>

- 15 磁性トナーAの製造例において、使用する磁性体の種類を表8に示すものに変更した以外は上記磁性トナーAの製造と同様にして、磁性トナーJを得た。磁性トナーJの物性を表9に示す。

<磁性トナーK、Lの製造>

- 20 磁性トナーAの製造例において、Ca₃(PO₄)₂の添加量を調整しトナーの粒径を変更した以外は上記磁性トナーAの製造と同様にして、磁性トナーK及びLを得た。磁性トナーK及びLの物性を表9に示す。

<比較用磁性トナーa乃至fの製造>

- 25 磁性トナーAの製造例において、表8に示す通りに磁性酸化鉄及び外添剤を変更し、更にトナー粒径を変更した以外は上記磁性トナーAの製造と同様にして、磁性トナーa乃至fを得た。磁性トナーa乃至fの物性を表9に示す。

(表 7)

外添剤No	材料種	個数平均粒径
外添剤11	ヘキサメチレンジンで処理されたゾルゲル粒子	100nm
外添剤12	石炭酸で処理されたチタン酸ナトリウム	120nm
外添剤13	チタン酸ナトリウム	0.8 μ m
外添剤14	PMMA粒子	1.0 μ m
外添剤15	シリカ粒子	100nm

(表 8)

トナNo	製造方法	磁性体No		トナ母体に添加する無機または有機微粉体					
		種類	添加量	種類(1)	添加量	種類(2)	添加量	種類(3)	添加量
磁性トナ-A	懸濁重合	磁性酸化鉄1	80	疎水性処理剤	1.0	外添剤2	0.5	外添剤4	0.2
磁性トナ-B	懸濁重合	磁性酸化鉄1	80	疎水性処理剤	1.0	外添剤2	0.5	外添剤4	0.2
磁性トナ-C	懸濁重合	磁性酸化鉄1	80	疎水性処理剤	1.0	外添剤2	0.5	外添剤4	0.2
磁性トナ-D	懸濁重合	磁性酸化鉄2	95	疎水性処理剤	1.5	外添剤3	0.5	外添剤4	0.2
磁性トナ-E	懸濁重合	磁性酸化鉄2	95	疎水性処理剤	1.5	外添剤3	0.5	外添剤4	0.2
磁性トナ-F	懸濁重合	磁性酸化鉄2	95	疎水性処理剤	1.5	外添剤3	0.5	外添剤4	0.2
磁性トナ-G	懸濁重合	磁性酸化鉄1	85	疎水性処理剤	1.0	外添剤2	0.3	外添剤1	0.2
磁性トナ-H	懸濁重合	磁性酸化鉄1	85	疎水性処理剤	1.0	外添剤2	0.3	外添剤3	0.5
磁性トナ-I	懸濁重合	磁性酸化鉄1	85	疎水性処理剤	1.0	外添剤2	0.3	外添剤5	0.1
磁性トナ-J	懸濁重合	磁性酸化鉄3	95	疎水性処理剤	1.0	外添剤2	0.5	外添剤4	0.2
磁性トナ-K	懸濁重合	磁性酸化鉄1	85	疎水性処理剤	0.5	外添剤2	0.2	外添剤4	0.1
磁性トナ-L	懸濁重合	磁性酸化鉄1	85	疎水性処理剤	1.5	外添剤2	1.0	外添剤4	0.3
磁性トナ-a	懸濁重合	磁性酸化鉄4	95	疎水性処理剤	1.0	外添剤2	0.5	—	—
磁性トナ-b	懸濁重合	磁性酸化鉄3	95	疎水性処理剤	1.0	外添剤2	0.5	—	—
磁性トナ-c	懸濁重合	磁性酸化鉄4	95	疎水性処理剤	1.0	外添剤3	0.5	—	—
磁性トナ-d	懸濁重合	磁性酸化鉄3	95	疎水性処理剤	1.0	外添剤2	0.5	外添剤4	0.2
磁性トナ-e	懸濁重合	磁性酸化鉄4	95	疎水性処理剤	1.0	—	—	—	—
磁性トナ-f	懸濁重合	磁性酸化鉄3	95	疎水性処理剤	1.0	—	—	—	—

(表 9)

トナ-No	トナ-粒径		平均円形度	圧縮率	粉体流動性測定装置で測定されるTotal Energy		磁性トナ-の残留磁化	5mol/l塩酸溶液中における磁性トナ-の溶解量		凝集度
	重量平均粒径	重量平均粒径/個数平均粒径			TE10	TE10/TE100		S3	S15	
磁性トナ-A	7.5	1.13	0.971	26	1200	1.43	1.4	3	62	18
磁性トナ-B	7.4	1.14	0.964	23	1400	1.52	1.4	4	63	20
磁性トナ-C	7.6	1.12	0.975	28	900	1.20	1.4	2	61	14
磁性トナ-D	7.0	1.19	0.970	23	1100	1.38	2.4	7	48	13
磁性トナ-E	6.8	1.16	0.972	27	1200	1.33	2.4	6	46	10
磁性トナ-F	6.6	1.11	0.973	29	1500	1.30	2.4	8	50	9
磁性トナ-G	7.3	1.14	0.969	22	1300	1.39	1.8	2	60	15
磁性トナ-H	7.2	1.15	0.970	28	1500	1.58	1.8	4	63	25
磁性トナ-I	7.4	1.13	0.972	26	900	1.56	1.8	3	61	6
磁性トナ-J	7.2	1.12	0.974	27	1300	1.47	3.2	2	58	17
磁性トナ-K	8.5	1.17	0.958	19	1200	1.43	1.6	3	60	10
磁性トナ-L	5.7	1.12	0.974	29	1500	1.55	1.5	4	66	18
磁性トナ-a	7.3	1.14	0.952	34	1500	1.75	1.8	12	83	14
磁性トナ-b	7.4	1.15	0.953	33	1600	1.68	3.8	2	59	13
磁性トナ-c	7.8	1.23	0.951	27	1900	1.90	2.0	13	80	11
磁性トナ-d	7.9	1.25	0.950	28	2000	1.71	3.9	3	57	19
磁性トナ-e	7.6	1.26	0.968	25	1400	1.73	2.3	10	78	8
磁性トナ-f	7.2	1.15	0.970	26	1200	1.64	3.8	4	55	9

<評価用現象装置の作製>

レーザービームプリンターLBP-3000（キヤノン製）のカートリッジにおいて、現像装置の現像スリーブの径及び現像極での磁束密度を表10に示すように改造したカートリッジ1乃至5を作製した。

[トナー担持体の製造方法]

5 下記に示す配合比にて現像スリーブ表面に設ける樹脂被覆層の塗工液の作製を行った。

・レゾール型フェノール樹脂（アンモニア触媒使用、メタノール40%含有、大日本インキ化学工業社製、商品名：J325） 350部

・結晶性グラファイト（体積平均粒径：5.5 μ m） 90部

10 ・導電性カーボンブラック（コロンビアカーボン社製、商品名：Conductex 975） 10部

・導電性球状粒子（日本カーボン社製、商品名：ニカビーズ PC1020） 30部

・イソプロピルアルコール 300部

15 上記材料を、ガラスビーズを用いてサンドミルにて分散した。分散方法としては、上記レゾール型フェノール樹脂溶液に、上記の導電性カーボンブラック、結晶性グラファイト、イソプロピルアルコール100部、を添加し、直径1mmのガラスビーズをメディア粒子として用いたサンドミルにて2時間分散した。ここに、更に残りのイソプロピルアルコール及び上記導電性球状粒子を添加し、
20 更にサンドミル分散を30分進めて塗工液を得た。

上記塗工液を用いてスプレー法により外径8mm、10mm、14mmのアルミニウム製円筒管上に導電性被覆層を形成させ、続いて熱風乾燥炉により160 $^{\circ}$ C、30分間加熱して導電性被覆層を硬化させて現像剤担持体aを作製した。このときの表面粗さ（算術平均粗さ）を測定したところRa=1.52 μ m
25 mであった。

(表 10)

評価用現像装置No	現像スリーブ外径	現像極での磁束密度
カートリッジ ¹	10mm	650G
カートリッジ ²	10mm	850G
カートリッジ ³	8mm	650G
カートリッジ ⁴	8mm	550G
カートリッジ ⁵	14mm	850G

(実施例 1)

市販のレーザービームプリンターLBP-3000に、表10のカートリッジ1に磁性トナーAを充填したもので下記評価を実施した。常温常湿環境（温度23℃、湿度50%）において、1500枚の通紙耐久試験を行った。原稿は画像比率5%のチャートを使用した。ここで耐久前後での画像濃度、及び画質（カブリ、尾引き、転写中抜け）を下記基準により評価した。

(画像評価)

10 1. 画像濃度

初期及び1500枚画だし後に、印字紙全面にベタ画像部を形成し、このベタ画像の画像濃度をマクベス濃度計（マクベス社製）でSPIフィルターを使用して測定した。

2. カブリ

15 カブリ測定用反射測定機REFLECTMETER（東京電色（株））にて、上記の画像の白部及び未使用紙の反射率を測定し、両者の差をカブリとした。

カブリ（%）＝未使用紙反射率－通紙後画像白部の反射率

A：カブリ0.3%未満

B：カブリ0.3%以上1.0%未満

20 C：カブリ1.0%以上2.0%未満

D : カブリ 2. 0 %以上 2. 5 %未満

E : カブリ 2. 5 %以上

3. 尾引き

5 尾引きは、初期及び1500枚画だし後に、画像面積比率約3%の横線のみからなる画像パターンを現像中にマシンを止め、現像後の感光ドラム上の文字部の尾引き状況を以下の基準に従い目視で判断した。

A : 尾引きは未発生。

B : わずかに尾引きは発生しているものの、良好な画像。

C : 尾引きは発生しているものの、実用的には問題のない画質。

10 D : 尾引きが顕著に発生。

4. 中抜け

中抜けは、初期及び1500枚画だし後に、ライン及び文字を含む画像をプリントアウトし、目視または拡大顕微鏡を使用して、以下の基準で評価した。

A : 文字画像及びライン画像ともに、細部まで忠実に再現している。

15 B : 細部に多少の乱れまたは中抜けが生じているが、目視では問題ないレベルである。

C : 目視でも乱れや中抜けがわかるレベルである。

D : 乱れ、中抜けが多数発生し、原稿を再現していない。

その結果、表12に示すように良好な結果が得られた。

20 (実施例2乃至15)

実施例1において、表11に示すような組み合わせで評価を行った結果、表12に示すように良好な結果が得られた。

(比較例1～8)

25 実施例1において、表11に示すような組み合わせで評価を行った結果、表12に示すような結果が得られた。

(表 1 1)

	トナ-No	評価用現像装置No
実施例1	磁性トナ-A	カートリッジ 1
実施例2	磁性トナ-B	カートリッジ 1
実施例3	磁性トナ-C	カートリッジ 1
実施例4	磁性トナ-D	カートリッジ 1
実施例5	磁性トナ-E	カートリッジ 1
実施例6	磁性トナ-F	カートリッジ 1
実施例7	磁性トナ-G	カートリッジ 1
実施例8	磁性トナ-H	カートリッジ 1
実施例9	磁性トナ-I	カートリッジ 1
実施例10	磁性トナ-J	カートリッジ 1
実施例11	磁性トナ-K	カートリッジ 1
実施例12	磁性トナ-L	カートリッジ 1
実施例13	磁性トナ-C	カートリッジ 2
実施例14	磁性トナ-C	カートリッジ 3
実施例15	磁性トナ-C	カートリッジ 4
比較例1	磁性トナ-a	カートリッジ 1
比較例2	磁性トナ-b	カートリッジ 1
比較例3	磁性トナ-c	カートリッジ 1
比較例4	磁性トナ-d	カートリッジ 1
比較例5	磁性トナ-e	カートリッジ 1
比較例6	磁性トナ-f	カートリッジ 1
比較例7	磁性トナ-a	カートリッジ 3
比較例8	磁性トナ-a	カートリッジ 5

(表 1 2)

	耐久現象発生評価結果							
	画像濃度		ガリ		尾引き		中抜け	
	初期	1500枚後	初期	1500枚後	初期	1500枚後	初期	1500枚後
実施例1	1.45	1.43	A	B	A	B	A	A
実施例2	1.43	1.39	A	C	A	B	A	B
実施例3	1.47	1.46	A	B	A	A	A	A
実施例4	1.40	1.35	B	C	B	C	B	C
実施例5	1.42	1.39	B	C	B	B	B	C
実施例6	1.45	1.43	B	B	A	B	A	B
実施例7	1.45	1.44	B	B	A	A	A	A
実施例8	1.43	1.39	B	C	B	C	B	B
実施例9	1.39	1.36	A	B	A	B	A	C
実施例10	1.42	1.34	A	B	B	C	B	C
実施例11	1.44	1.38	A	A	A	B	B	C
実施例12	1.42	1.35	B	C	B	B	A	B
実施例13	1.40	1.34	A	A	A	B	B	B
実施例14	1.44	1.36	B	C	A	B	B	B
実施例15	1.45	1.40	C	C	A	B	A	B
比較例1	1.43	1.27	B	D	B	C	B	C
比較例2	1.42	1.19	A	C	B	D	B	D
比較例3	1.37	1.13	C	D	C	D	C	D
比較例4	1.36	1.09	B	D	C	D	C	D
比較例5	1.41	1.29	C	D	B	D	B	C
比較例6	1.40	1.26	A	C	B	D	B	D
比較例7	1.38	1.02	C	D	C	D	C	D
比較例8	1.44	1.33	A	B	A	B	B	C

<磁性トナーMの製造>

(結着樹脂の製造例)

	テレフタル酸	2.7 mol %
	アジピン酸	1.5 mol %
	トリメリット酸	6 mol %
	前記式 (ア) で示されるビスフェノール誘導体	3.5 mol %
5	(プロピレンオキサイド 2.5 mol 付加物)	
	前記式 (ア) で示されるビスフェノール誘導体	1.7 mol %
	(エチレンオキサイド 2.5 mol 付加物)	

上記に示すポリエステルモノマー及びエステル化触媒を4つロフラスコに仕込み、減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置及び攪拌装置を装着し、窒素雰囲気下にて230℃に昇温して反応を行った。反応終了後、生成物を容器から取り出し、冷却、粉碎し、軟化点143℃の樹脂Aを得た。

次に、

	テレフタル酸	2.4 mol %
	アジピン酸	1.6 mol %
15	トリメリット酸	1.0 mol %
	前記式 (ア) で示されるビスフェノール誘導体	3.0 mol %
	(プロピレンオキサイド 2.5 mol 付加物)	
	前記式 (ア) で示されるビスフェノール誘導体	2.0 mol %
	(エチレンオキサイド 2.5 mol 付加物)	

上記に示すポリエステルモノマー及びエステル化触媒を4ロフラスコに仕込み、減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置及び攪拌装置を装着し、窒素雰囲気下にて230℃に昇温して反応を行った。反応終了後、生成物を容器から取り出し、冷却、粉碎し、軟化点98℃の樹脂Bを得た。

樹脂A及びBのそれぞれ50部をヘンシェルミキサーで混合し、結着樹脂1とした。

この結着樹脂1のガラス転移温度は59℃、軟化点は128℃、ゲルパーミ

エーションクロマトグラフィーにおける分子量1万以下の成分を43%含有するものであった。

- ・結着樹脂1 100部
- ・磁性体1 95部
- 5 ・モノアゾ鉄錯体（T-77：保土ヶ谷化学社製） 2部
- ・ポリエチレンワックス（融点105℃） 4部
（サゾール社製、C105）

上記混合物をヘンシェルミキサーで前混合した後、110℃に加熱された2軸エクストルーダで溶融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎して
10 トナー粗粉碎物を得た。得られた粗粉碎物を、機械式粉碎機ターボミル（ターボ工業社製；回転子および固定子の表面に炭化クロムを含有したクロム合金めっきでコーティング（めっき厚150μm、表面硬さHV1050）を用いて機械式粉碎させて微粉碎し、得られた微粉碎物をコアンダ効果を利用した多分割分級装置（日鉄鉱業社製エルボジェット分級機）で微粉及び粗粉を同時に分
15 級除去した。そこで得られたトナー粒子の重量平均粒径（ D_4 ）は7.5μmであった。

その原料トナー粒子を、熱風を吹き付けることによりトナー粒子の表面改質を行う装置であるメテオレインボーMR-3型（日本ニューマチック工業社製）で表面改質を行った。表面改質時の条件は、原料供給速度2kg/hr、熱風
20 流量700l/min、吐出熱風温度250℃で行った。

この磁性トナー粒子100部と、ヘキサメチルジシラザン処理した後シリコンオイルで処理した、処理後のBET比表面積が160m²/gの疎水性シリカ微粉体1.0部、及び表13に示す外添剤2及び4とをヘンシェルミキサー
（三井三池化工機（株））で混合して磁性トナーMを調製した。この磁性トナー
25 Mの物性を表14に示す。

<磁性トナーNの製造>

磁性トナーMの製造例において、メテオレインボーMR-3型（日本ニューマチック工業社製）で表面改質を行う条件を、原料供給速度2kg/hr、熱風流量500リットル/min、吐出熱風温度200℃で行った以外は同様に行い、磁性トナーNを得た。磁性トナーNの物性を表14に示す。

5 <磁性トナーO、Pの製造>

磁性トナーMの製造例において、表13に示す通りに磁性酸化鉄及び外添剤を変更した以外は上記磁性トナーAの製造と同様にして、磁性トナーO及びPを得た。磁性トナーO及びPの物性を表14に示す。

<比較用磁性トナーgの製造>

10 磁性トナーMの製造例において、表13に示す通りに外添剤を変更した以外は上記磁性トナーMの製造と同様にして、磁性トナーgを得た。磁性トナーgの物性を表14に示す。

<比較用磁性トナーh、iの製造>

15 磁性トナーMの製造例において、メテオレインボーMR-3型（日本ニューマチック工業社製）での表面改質を行わず、更に表13に示す通りに磁性体及び外添剤を変更した以外は上記磁性トナーMの製造と同様にして、磁性トナーh及びiを得た。磁性トナーh及びiの物性を表14に示す。

（実施例15）

20 市販のレーザービームプリンターLBP-3000に、カートリッジ1に磁性トナーAを充填したもので下記評価を実施した。常温常湿環境（温度23℃、湿度50%）及び高温高湿環境（温度30℃、湿度80%）において、1000枚の通紙耐久試験を行った。原稿は画像比率5%のチャートを使用した。ここで耐久前後での画像濃度、及び画質（カブリ、尾引き、転写中抜け）を実施例1と同様にして評価した。

25 （実施例16～19）

実施例15において、表15に示すような組み合わせで評価を行った結果、

表 1 6 に示すように良好な結果が得られた。

[比較例 9 ~ 1 3]

実施例 1 5 において、表 1 5 に示すような組み合わせで評価を行った結果、表 1 6 に示すような結果が得られた。

(表 1 3)

例No	製造方法	磁性体No	母体に添加する無機または有機微粉体					
			種類(1)	添加量	種類(2)	添加量	種類(3)	添加量
磁性体M	粉碎法	磁性酸化鉄5	疎水性処理物	1.0	外添剤2	0.5	外添剤4	0.2
磁性体N	粉碎法	磁性酸化鉄5	疎水性処理物	1.0	外添剤2	0.5	外添剤4	0.2
磁性体O	粉碎法	磁性酸化鉄6	疎水性処理物	1.0	外添剤2	0.5	外添剤4	0.2
磁性体P	粉碎法	磁性酸化鉄5	疎水性処理物	1.0	外添剤2	0.5	外添剤5	0.1
磁性体g	粉碎法	磁性酸化鉄5	疎水性処理物	1.0	—	—	—	—
磁性体h	粉碎法	磁性酸化鉄6	疎水性処理物	1.0	外添剤3	0.5	外添剤4	0.2
磁性体i	粉碎法	磁性酸化鉄6	疎水性処理物	1.0	外添剤2	0.3	—	—

(表 1 4)

トナ-No	トナ-粒径		平均円形度	圧縮率	粉体流動性測定装置で測定されるTotal Energy		磁性トナの残留磁化	メタノール/水混合溶媒に対する濡れ性	凝集度
	重量平均粒径	重量平均粒径/個数平均粒径			TE10	TE10/TE100			
磁性トナ-M	7.5	1.20	0.974	24	1200	1.35	1.7	75	16
磁性トナ-N	7.3	1.19	0.963	29	1500	1.57	1.6	58	20
磁性トナ-O	7.2	1.18	0.972	26	1300	1.40	3.8	72	12
磁性トナ-P	7.4	1.20	0.970	25	1300	1.43	1.9	74	5
磁性トナ-g	7.1	1.19	0.963	26	1700	1.62	1.8	73	12
磁性トナ-h	6.9	1.26	0.937	32	1900	1.95	3.6	59	19
磁性トナ-i	7.6	1.26	0.938	36	2100	2.70	3.7	56	14

(表 1 5)

	トナ-No	カートリッジ No
実施例15	磁性トナ-M	カートリッジ 1
実施例16	磁性トナ-N	カートリッジ 1
実施例17	磁性トナ-O	カートリッジ 1
実施例18	磁性トナ-P	カートリッジ 1
実施例19	磁性トナ-M	カートリッジ 3
比較例9	磁性トナ-g	カートリッジ 1
比較例10	磁性トナ-h	カートリッジ 1
比較例11	磁性トナ-i	カートリッジ 1
比較例12	磁性トナ-i	カートリッジ 3
比較例13	磁性トナ-i	カートリッジ 5

(表 1 6)

	耐久現像性評価結果/常温常湿環境										高温高温環境	
	画像濃度		カブリ		尾引き		中抜け		画像濃度		初期	1000枚後
	初期	1000枚後	初期	1000枚後	初期	1000枚後	初期	1000枚後	初期	1000枚後		
	初期	1000枚後	初期	1000枚後	初期	1000枚後	初期	1000枚後	初期	1000枚後	初期	1000枚後
実施例15	1.45	1.44	A	B	A	B	A	B	A	A	1.43	1.37
実施例16	1.43	1.39	B	B	B	C	B	C	B	C	1.38	1.25
実施例17	1.42	1.36	A	B	B	C	B	C	B	B	1.40	1.31
実施例18	1.42	1.39	A	B	B	B	B	B	A	B	1.38	1.27
実施例19	1.41	1.38	B	C	A	B	A	B	B	B	1.39	1.33
比較例9	1.43	1.33	B	C	B	D	B	D	B	C	1.38	1.23
比較例10	1.36	1.15	B	C	C	D	C	D	C	D	1.33	1.08
比較例11	1.28	1.05	C	D	D	D	D	D	C	D	1.18	0.95
比較例12	1.05	0.94	D	D	C	D	C	D	D	D	0.98	0.65
比較例13	1.38	1.32	B	B	B	C	B	C	B	B	1.33	1.27

この出願は2007年6月8日出願された日本国特許出願第2007-152221号からの優先権を主張するものであり、その内容を引用してこの出願の一部とするものである。

請 求 の 範 囲

1. 潜像担持体と、磁性トナーを表面に担持し内部に磁界発生手段を有するトナー担持体とが一定の間隔を設けて配置されており、該潜像担持体と該トナー担持体との間に交番電界を印加して磁性トナーで該潜像担持体に担持される静電潜像の現像を行う画像形成方法であって、

該トナー担持体の外径が5.0mm以上12.0mm未満であり、

該磁性トナーは、少なくとも結着樹脂及び磁性粉体を含有する磁性トナー粒子と無機微粉体とを含んでおり、

該磁性トナーは、平均円形度が0.950以上であり、下記式(1)から得られる圧縮率が30以下であり、

$$\text{圧縮率} = \{1 - (\text{見掛け密度} / \text{タップ密度})\} \times 100 \quad (1)$$

該トナーの粉体流動性測定装置において測定されたTotal Energyが下記式(2)及び(3)を満足することを特徴とする画像形成方法。

$$600 \leq TE_{10} \leq 1500 \quad (2)$$

$$TE_{10} / TE_{100} \leq 1.60 \quad (3)$$

(TE₁₀: 攪拌速度が10mm/secの時のTotal Energy (mJ)、
TE₁₀₀: 攪拌速度が100mm/secの時のTotal Energy (mJ))

2. 該トナー担持体に内包される磁界発生手段の潜像担持体方向への磁束密度がトナー担持体表面において600G以上800G以下であることを特徴とする請求項1に記載の画像形成方法。

3. 該磁性トナーの重量平均粒径(D₄)が、4.0μm以上9.0μm以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の画像形成方法。

4. 該磁性トナーの磁場79.6kA/mで着磁したときの残留磁化が3.0Am²/kg以下であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に

記載の画像形成方法。

5 5. 5 m o l / l 塩酸中に磁性トナーを分散させた際における、抽出時間 3 分、15分時点での磁性体総含有量に対する磁性体抽出量 S_3 、 S_{15} (質量%) が下記式 (4) 及び (5) を満足することを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

$$0.5 \leq S_3 \leq 1.0 \quad (4)$$

$$4.0 \leq S_{15} \leq 8.0 \quad (5)$$

6. 該磁性トナー粒子が水系媒体中で製造されたことを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

10 7. 該磁性トナーは、該磁性トナー粒子が懸濁重合法で製造されたことを特徴とする請求項 6 に記載の画像形成方法。

8. 該磁性トナー粒子はさらに離型剤を含有しており、
該磁性トナーは、メタノール/水混合溶媒に対する濡れ性試験において、波長
780 nm の光の透過率が 50% 時のメタノール濃度が 60 体積% 以上 80 体
15 積% 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の画像
形成方法。

9. 該磁性トナーは、該磁性トナー粒子が熱処理による表面改質工程を含む
粉砕法により製造されたことを特徴とする請求項 8 に記載の画像形成方法。

20 10. 潜像担持体と、磁性トナーを表面に担持し内部に磁界発生手段を有す
るトナー担持体とが一定の間隔を設けて配置されており、該潜像担持体と該ト
ナー担持体との間に交番電界を印加して磁性トナーで該潜像担持体に担持され
る静電潜像の現像を行う画像形成方法に用いられる磁性トナーであって、
該トナー担持体の外径が 5.0 mm 以上 12.0 mm 未満であり、
該磁性トナーは、少なくとも結着樹脂及び磁性粉体を含有する磁性トナー粒子
25 と無機微粉体とを含んでおり、

該磁性トナーは、平均円形度が 0.950 以上であり、下記式 (1) から得ら

れる圧縮率が30以下であり、

$$\text{圧縮率} = \{1 - (\text{見掛け密度} / \text{タップ密度})\} \times 100 \quad (1)$$

該トナーの粉体流動性測定装置において測定されたTotal Energy
が下記式(2)及び(3)を満足することを特徴とする磁性トナー。

$$5 \quad 600 \leq TE_{10} \leq 1500 \quad (2)$$

$$TE_{10} / TE_{100} \leq 1.60 \quad (3)$$

(TE₁₀: 攪拌速度が10mm/secの時のTotal Energy (mJ)、
TE₁₀₀: 攪拌速度が100mm/secの時のTotal Energy (mJ))

10 11. 潜像担持体と、磁性トナーを表面に担持し内部に磁界発生手段を有するトナー担持体とが一定の間隔を設けて配置されており、該潜像担持体と該トナー担持体との間に交番電界を印加して磁性トナーで該潜像担持体に担持される静電潜像の現像を行うプロセスユニットであって、

該トナー担持体の外径が5.0mm以上12.0mm未満であり、

15 該磁性トナーは、少なくとも結着樹脂及び磁性粉体を含有する磁性トナー粒子と無機微粉体とを含んでおり、

該磁性トナーは、平均円形度が0.950以上であり、下記式(1)から得られる圧縮率が30以下であり、

$$\text{圧縮率} = \{1 - (\text{見掛け密度} / \text{タップ密度})\} \times 100 \quad (1)$$

20 該トナーの粉体流動性測定装置において測定されたTotal Energy
が下記式(2)及び(3)を満足することを特徴とするプロセスユニット。

$$600 \leq TE_{10} \leq 1500 \quad (2)$$

$$TE_{10} / TE_{100} \leq 1.60 \quad (3)$$

(TE₁₀: 攪拌速度が10mm/secの時のTotal Energy (mJ)、
25 TE₁₀₀: 攪拌速度が100mm/secの時のTotal Energy (mJ))

FIG. 1

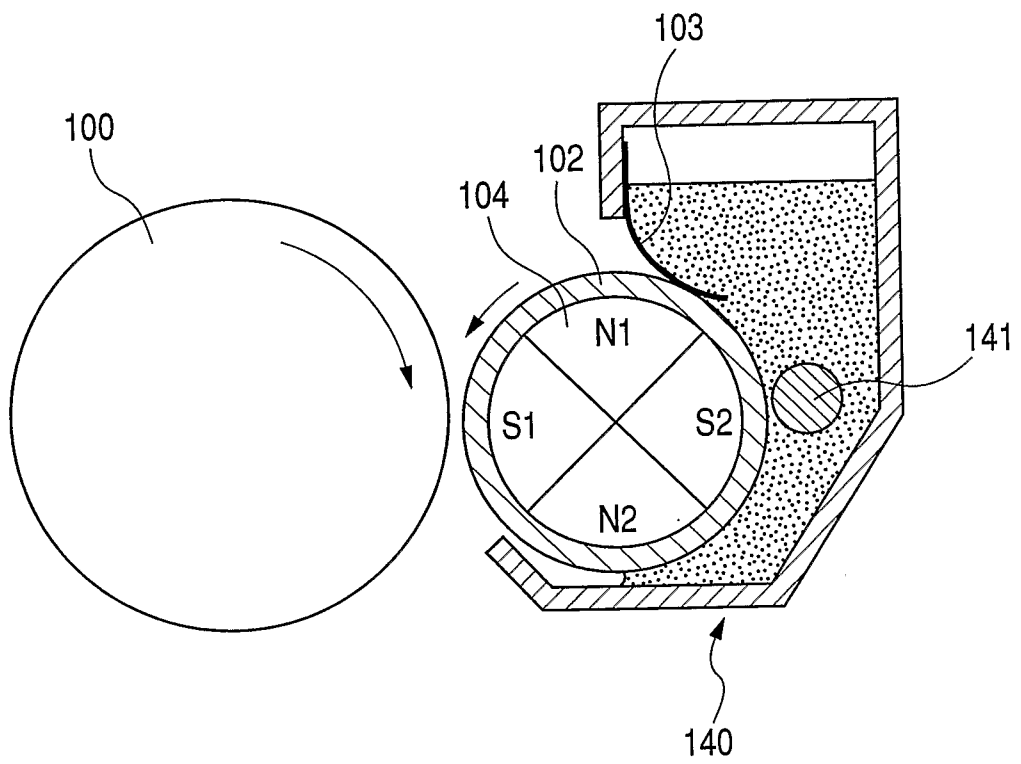


FIG. 2A

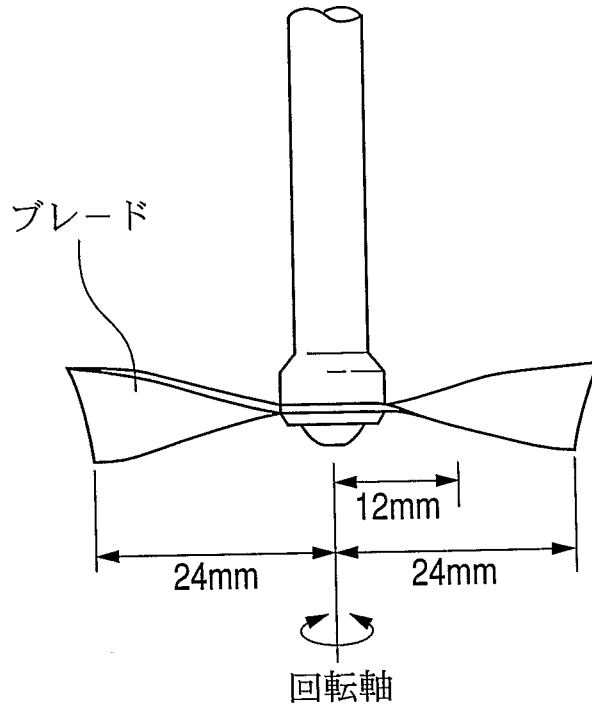
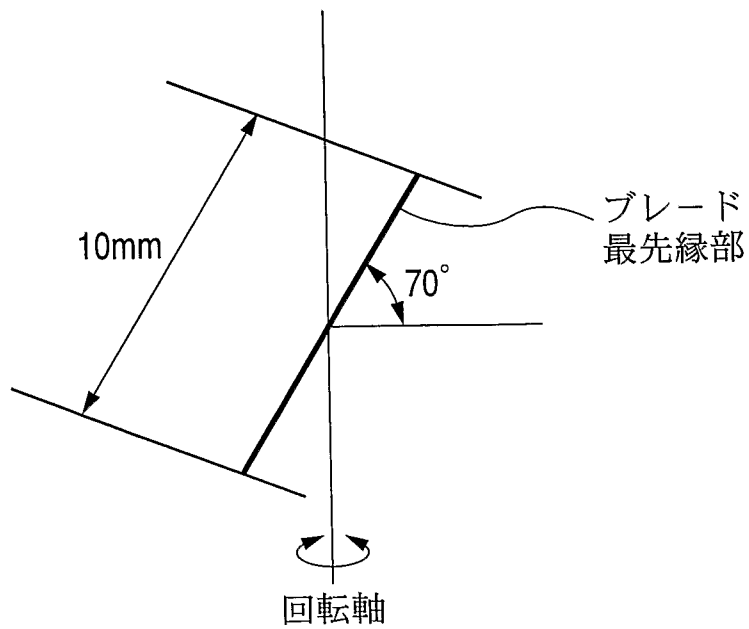


FIG. 2B



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/060814

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER G03G9/083(2006.01)i, G03G9/08(2006.01)i, G03G9/087(2006.01)i, G03G15/08(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G03G9/083, G03G9/08, G03G9/087, G03G15/08		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2008 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-278129 A (Canon Inc.), 27 September, 2002 (27.09.02), Claims 4, 7; Par. Nos. [0121], [0139] to [0158] (Family: none)	1-11
A	JP 9-80913 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 28 March, 1997 (28.03.97), Claim 1; Par. Nos. [0003], [0007], [0009], [0020] to [0031] (Family: none)	1-11
A	JP 2005-49861 A (Canon Inc.), 24 February, 2005 (24.02.05), Par. Nos. [0010], [0065] to [0084] & US 2005/048386 A1 & CN 1557124 A	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 30 June, 2008 (30.06.08)		Date of mailing of the international search report 08 July, 2008 (08.07.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/060814

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-91142 A (Canon Inc.), 27 March, 2002 (27.03.02), Claim 1; Par. Nos. [0007] to [0011], [0040] to [0048], [0102] to [0155] (Family: none)	1-11
A	JP 2002-116576 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 19 April, 2002 (19.04.02), Claim 1; Par. Nos. [0021], [0025], [0044] to [0083] (Family: none),	1-11
A	JP 2005-91437 A (Canon Inc.), 07 April, 2005 (07.04.05), Claims 1 to 4; Par. Nos. [0025], [0048], [0049], [0131] to [0180] (Family: none)	1-11
A	JP 2007-79116 A (Canon Inc.), 29 March, 2007 (29.03.07), Par. Nos. [0073], [0167] to [0203] (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. G03G9/083(2006.01)i, G03G9/08(2006.01)i, G03G9/087(2006.01)i, G03G15/08(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. G03G9/083, G03G9/08, G03G9/087, G03G15/08		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2008年 日本国実用新案登録公報 1996-2008年 日本国登録実用新案公報 1994-2008年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2 0 0 2 - 2 7 8 1 2 9 A (キヤノン株式会社) 2002.09.27, 【請求項4】【請求項7】【0121】【0139】～【0158】（ファミリーなし）	1-11
A	J P 9 - 8 0 9 1 3 A (富士ゼロックス株式会社) 1997.03.28, 【請求項1】【0003】【0007】【0009】【0020】～【0031】（ファミリーなし）	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列举されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 30.06.2008	国際調査報告の発送日 08.07.2008	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 高松 大 電話番号 03-3581-1101 内線 3231	2H 3809

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2005-49861 A (キヤノン株式会社) 2005.02.24, 【0010】【0065】～【0084】 & US 2005/048386 A1 & CN 15571 24 A	1-11
A	JP 2002-91142 A (キヤノン株式会社) 2002.03.27, 【請求項1】【0007】～【0011】【0 040】～【0048】【0102】～【0155】 (ファミリーな し)	1-11
A	JP 2002-116576 A (富士ゼロックス株式会社) 2002-04.19, 【請求項1】【0021】【0025】【00 44】～【0083】 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2005-91437 A (キヤノン株式会社) 2005.04.07, 【請求項1】～【請求項4】【0025】【0 048】【0049】【0131】～【0180】 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2007-79116 A (キヤノン株式会社) 2007.03.29, 【0073】【0167】～【0203】 (フ ァミリーなし)	1-11